

Untersuchungen zur Kinetik
des katalytischen Ammoniakzerfalls
am Wolfram

Volkmar Leute

=
1964

Untersuchungen zur Kinetik
des katalytischen Ammoniakzerfalls
an Wolfram

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Volkmar Leute
aus
Biberach an der Riß

November 1963



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.M. Schwab
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. E.O. Fischer
- Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 1964

Ich danke meinen Eltern für
die Ermöglichung des Studiums.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548301_0069

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G.-M. S c h w a b

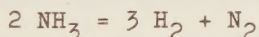
bin ich für Überlassung des interessanten Themas,
sowie freundlichen Rat, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. E. K r a u t z von der Osram
G.m.b.H. Augsburg danke ich, daß er mir den als
Katalysator benötigten Wolframdraht freundlicher-
weise zur Verfügung gestellt hat.

I. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Die katalytische Ammoniakzersetzung gehört zu den Reaktionen, die schon sehr frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen haben, teils aus technischem, teils aus theoretischem Interesse. Das technische Interesse begründet sich vor allem darauf, daß man hoffen konnte, aus der Zerfallsreaktion wesentliche Aufschlüsse über die technisch so wichtige Ammoniaksynthese zu erhalten. Ein Grund für das hohe theoretische Interesse an dieser Reaktion ist in dem verhältnismäßig einfachen Bau der Ammoniakmolekel zu suchen. Da der Zerfall nur Stickstoff und Wasserstoff liefert, sind an der ganzen Reaktion, von möglichen Zwischenprodukten abgesehen, nur drei Partner beteiligt. Man hoffte daher, aus der Zerfallskinetik dieser Reaktion grundlegende Aufschlüsse über Fragen der heterogenen Katalyse zu erhalten. Ein weiterer Vorteil für kinetische Untersuchungen ergibt sich daraus, daß das Gleichgewicht der Reaktion



in dem Temperaturbereich, in dem der Ammoniakzerfall mit annehmbarer Geschwindigkeit abläuft, ganz auf der Seite der Zerfallsprodukte Stickstoff und Wasserstoff liegt. Man hat daher mit keinerlei Störung durch eine etwaige Rückreaktion der Zerfallsprodukte zu rechnen.

Als Katalysatoren für den Ammoniakzerfall eignen sich neben dem bekannten mehrfach aktivierten Eisenkontakt auch die Übergangsmetalle Wolfram, Molybdän und Osmium. Der technische

mit K_2O und Al_2O_3 dotierte Eisenkontakt hat sich zwar als Katalysator für das technische Großverfahren sehr gut bewährt, doch ist zu erwarten, daß die Zerfallsreaktion an den reinen Metallen Wolfram, Molybdän und Osmium zu einfacheren und übersichtlicheren Ergebnissen führt. Man wird daher eines dieser Metalle wählen, wenn es darum geht, grundsätzliche Kenntnisse über die Kinetik der heterogenen Katalyse zu gewinnen. Wolfram bietet außerdem den Vorteil, daß es leicht in Form dünner und reiner Drähte zu erhalten ist. Der drahtförmige Katalysator läßt sich dann leicht elektrisch heizen, was bei den relativ hohen Temperaturen sehr von Vorteil ist, da dadurch der Aufheizvorgang auf sehr kurze Zeit beschränkt werden kann.

2. Frühere Versuche zur Kinetik des Ammoniakzerfalls

Die durch Wolfram katalysierte Ammoniakzersetzung hat in besonderem Maße die Aufmerksamkeit der Kinetiker auf sich gezogen, da nach den Untersuchungen von Hinshelwood und Burk (1) im Jahre 1925 diese Reaktion bei Drucken zwischen 50 und 200 Torr nach der nullten Ordnung verlaufen soll (siehe auch S.55). In einer Arbeit aus dem Jahre 1935 haben auch Jungers und Taylor (2) den Zerfall im Bereich zwischen 35 und 160 Torr gemessen und ebenfalls festgestellt, daß hier die Reaktion annähernd nach nullter Ordnung abläuft. Schließlich hat Barrer (3) ein Jahr später (1936) den Ammoniakzerfall auch noch im Bereich sehr niedriger Drucke gemessen, und zwar zwischen $6,1 \cdot 10^{-3}$ und $6,3 \cdot 10^{-1}$ Torr. Barrer

glaubte feststellen zu können, daß die Reaktion auch in diesem Druckbereich der nullten Ordnung sehr nahe kommt, wenn man von den Messungen bei den höchsten Temperaturen (1174° K) und den niedrigsten Drucken absieht. Wie jedoch einer Tabelle aus Barrers Arbeit zu entnehmen ist, entsprach gerade dieser bei 1174° K durchgeführten Messung ein Anfangsdruck von 1 Torr Ammoniak. Die angegebenen Meßwerte lassen auf eine Reaktion von annähernd erster Ordnung schließen. Aber auch bei den Reaktionen zwischen $6 \cdot 10^{-3}$ und $3,3 \cdot 10^{-1}$ Torr kann aus den in Barrers Arbeit wiedergegebenen Meßkurven eine erhebliche Abweichung von der nullten Ordnung festgestellt werden, und das, obwohl der Zerfall zum Teil nur bis zu 20 % Umsatz angegeben ist.

Obwohl die Meßwerte bei allen bisher angeführten Autoren deutlich von der nullten Ordnung abweichen, ist die durch Wolfram katalysierte Ammoniakzersetzung als das Schulbeispiel für Reaktionen nullter Ordnung in die Literatur eingegangen.

Ein Grund für das hohe Interesse an einer Reaktion nullter Ordnung ist folgender: In dem Druckbereich, in dem eine heterogen katalysierte Reaktion der nullten Ordnung gehorcht, nimmt man im allgemeinen an, daß die Katalysator-Oberfläche völlig mit der Ausgangsmolekel gesättigt ist. Nimmt man weiterhin an, daß sich die Oberflächenschicht im ganzen Bereich der nullten Ordnung nicht ändert, so liefert uns die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit direkt die tatsächliche Geschwindigkeit des chemischen Vorgangs. Im Falle der nullten Ordnung ist also die gemessene katalytische Geschwindigkeits-

konstante mit der absoluten Geschwindigkeitskonstante identisch. In allen anderen Fällen steckt in ihr noch der Adsorptionskoeffizient b von mindestens einem der beteiligten Reaktionspartner. Natürlich liefert dann auch die aus den Geschwindigkeitskonstanten nach der Arrheniusschen Gleichung berechnete Aktivierungsenergie im Falle der nullten Ordnung direkt die wahre Aktivierungsenergie. Der Unterschied der Aktivierungsenergien für NH_3 und ND_3 beim Zerfall an Wolfram läßt sich dann mit dem Unterschied in den Nullpunktsenergien der beiden Stoffe in Beziehung setzen. Wenn jedoch die zugrunde gelegte Reaktion von der nullten Ordnung abweicht, so dürften auch die auf dieser Grundlage berechneten Ergebnisse nur mehr oder weniger grobe Näherungswerte darstellen.

3. Frühere Versuche zur Adsorption von Ammoniak und Stickstoff an Wolfram

Was die Adsorption der Reaktionspartner an der Katalysatoroberfläche betrifft, so liegen auch hier eine ganze Reihe von Untersuchungen vor. Verständlicherweise ist über die Ammoniakadsorption jedoch nur recht wenig bekannt, da chemisorbiertes Ammoniak an aktiven Katalysatoren ja auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen fast augenblicklich zersetzt wird. Frankenburger und Hodler (4) fanden, daß sich die Ammoniak-Adsorption zwischen 25° und 60°C durch eine Freundlich-Isotherme darstellen läßt und daß die anfängliche Adsorptionswärme zwischen 8 und 14 kcal/Mol adsorbierten Ammoniaks liegt.

Adsorptionswärmen unter Reaktionsbedingungen könnten prinzipiell bei der Auswertung der vollständigen Geschwindigkeitsgleichung im Bereich gebrochener Ordnung bei mehreren Temperaturen gewonnen werden, doch stehen diesem Vorhaben meist experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Die Meßgenauigkeit, die erforderlich wäre, um Adsorptionswärmen aus dem Kurvenverlauf bei verschiedenen Temperaturen einigermaßen genau berechnen zu können, läßt sich experimentell nämlich kaum erreichen. Man muß sich daher meist mit einer groben Näherung zufrieden geben.

Über die Chemisorption des Stickstoffs an Wolfram weiß man etwas besser Bescheid. Davis (5) hat die Chemisorption von Stickstoff an reduziertem, entgastem Wolframpulver in einem Druckbereich von 10^{-5} bis 50 mm und bei Temperaturen zwischen 400° und 750° C gemessen. Aus den Isothermen ergibt sich eine anfängliche Adsorptionswärme für chemisorbierten Stickstoff von ungefähr 75 kcal/Mol. Die Adsorptionswärme bleibt auf diesem hohen Wert für eine Stickstoffaufnahme, die einer Oberflächenbedeckung von 0,5 bis 20 % entspricht, sie fällt jedoch sehr rasch ab, wenn darüber hinaus weiterer Stickstoff chemisorbiert wird.

Wenn es auch infolge des hohen Wertes der Adsorptionswärme (75-40 kcal/Mol) sehr unwahrscheinlich ist, daß dieser fest chemisorbierte Stickstoff am Zerfall des Ammoniaks in größerem Maße beteiligt ist, so erscheint es doch recht seltsam, daß Stickstoff völlig ohne Einfluß auf die Ammoniakzersetzung sein soll.

Nach Frankenburg (6) besteht das Charakteristikum eines Ammoniakkatalysators für die Synthese gerade in der Ausgewogenheit seiner chemischen Affinität gegenüber Stickstoff. Frankenburg schreibt: "Die Affinität muß ausreichen für die Bildung einer Katalysator-Stickstoffvereinigung, in welcher die N-N-Bindung wesentlich geschwächt oder vollständig gelöst ist, aber sie darf nicht stark genug sein, um die Bildung eines stabilen, hoch exothermen, kompakten Nitrids zu verursachen." Da Wolfram auch einen ganz ordentlichen Synthesekontakt liefert, darf man wohl annehmen, daß Frankenburgs Kriterien auf Wolfram zutreffen. Spielt die Stickstoffadsorption in der Synthese eine so wichtige Rolle, so wäre es verwunderlich, wenn sie auf die Zerfallsreaktion überhaupt keinen Einfluß haben sollte.

4. Zielsetzung

Auf Grund der in der Einleitung angestellten Überlegungen soll in dieser Arbeit die Reaktionsordnung des Ammoniakzerfalls an Wolfram im Druckbereich zwischen 10^{-2} und 30 Torr neu überprüft werden. Ferner soll untersucht werden, ob sich etwa auftretende Abweichungen von der nullten Ordnung durch eine Stickstoffhemmung erklären lassen. Außerdem wird der Versuch unternommen, den Gesamtverlauf des von Hinshelwood (1) gemessenen Ammoniakzerfalls durch eine Reaktion von gebrochener Ordnung mit Stickstoffhemmung darzustellen. Der Einfluß des Wasserstoffs auf den Ammoniakzerfall wurde nicht geprüft, da die Messungen von Hinshelwood keine Wasserstoffhemmung erwarten lassen.

II. Experimenteller Teil

Um die Kinetik des Ammoniakzerfalls im statischen System messen zu können, wurde eine Vakuumapparatur gebaut, die es gestattet, im Druckbereich zwischen 10^{-2} Torr und Atmosphärendruck Messungen durchzuführen.

Das Kernstück der Apparatur (Abb.Nr.1) bildet das Reaktionsgefäß mit den verschiedenen Manometern. Im übrigen besteht die Apparatur aus Pumpenteil, Gasreinigungsteil und Vorratskolben.

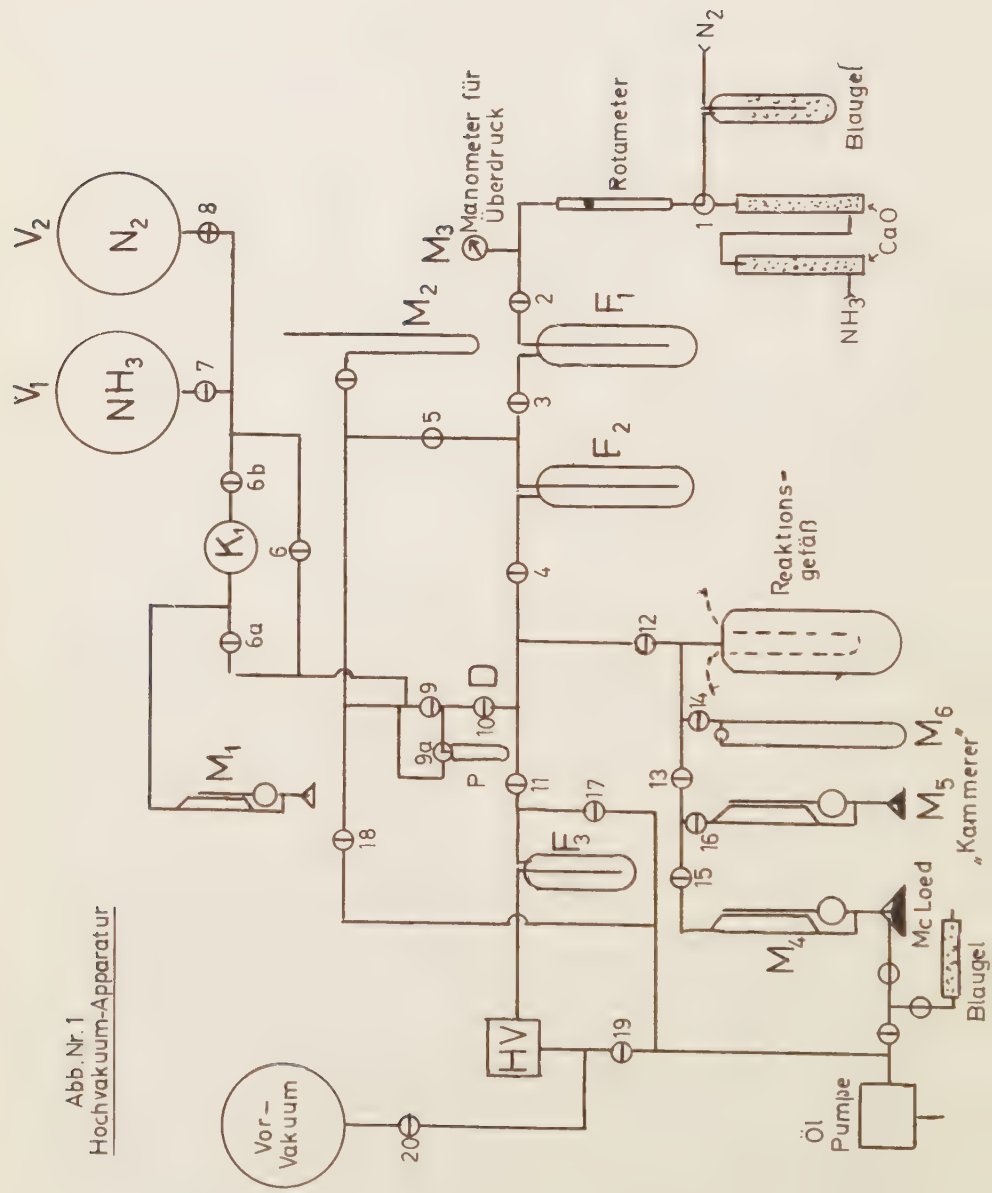
1. Gasreinigung

A. Ammoniak

Das Ammoniak wird einer Stahlflasche entnommen und in zwei Trockentürmen über CaO getrocknet. Zur Füllung des Vorratskolbens mit Ammoniak wird zuerst die Apparatur bis zum Hahn 1 evakuiert. Dann wird Hahn 3 geschlossen und Hahn 1 bei offenem Hahn 2 langsam geöffnet. Man gibt nun so lange Ammoniak aus der Bombe zu, bis das Manometer M_3 einen schwachen Überdruck anzeigt. Nun wird die Falle F_1 mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Während man aus der Bombe langsam Ammoniak nachströmen läßt, das in Falle F_1 kondensiert, wird die übrige Apparatur mit der Quecksilber-Pumpe evakuiert. Wenn genügend Ammoniak in Falle F_1 kondensiert ist, wird der Ammoniakstrom abgestellt; Hahn 2 wird geschlossen und Hahn 3 geöffnet. Um alle Perma-gase wie Sauerstoff und Stickstoff zu entfernen, wird das Ammoniak im Hochvakuum von Falle F_1 in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle F_2 destilliert. Bevor alles

Abb. Nr. 1
Hochvakuum-Apparatur



Ammoniak überdestilliert ist, werden die Hähne 3 und 4 wieder geschlossen und die Hähne 5, 6 und 7 geöffnet. Dann entfernt man die Kühlung unter F_2 und destilliert das Ammoniak langsam in den Vorratskolben für Ammoniak. Der Druckanstieg kann am Manometer M_2 verfolgt werden. Sobald das Manometer M_2 einen kleinen Überdruck anzeigt, wird Hahn 7 geschlossen und Hahn 3 wieder geöffnet, wodurch das Ammoniak aus dem Röhrensystem in Falle F_1 zurückkondensiert.

B. Stickstoff

99,997 %iger Stickstoff wird einer Stahlflasche entnommen und über frisch entwässertem Blaugel getrocknet. Die Versuche haben gezeigt, daß eine weitere Reinigung nicht nötig ist, da die Aktivität des Katalysators über mehrere Versuche hinweg konstant bleibt, ohne daß eine Reduktion erforderlich ist.

Zur Füllung des Vorratskolbens mit Stickstoff wird zuerst die ganze Apparatur mit der Quecksilber-Pumpe evakuiert, mit Stickstoff ausgespült und nochmals evakuiert. Bei geschlossenen Hähnen 4, 9 und 18 wird der Kolben langsam mit Stickstoff gefüllt. Die Strömungsgeschwindigkeit kann am Rotameter ungefähr kontrolliert werden.

2. Reaktionsgefäß und Manometer

Als Reaktionsraum dient ein zylindrisches Glasgefäß aus Jenaer Glas. (Abb.Nr.2). Das eigentliche Reaktionsgefäß ist mit einem Schliffkern versehen, so daß es zur Reinigung abgenommen werden kann. Nach längeren Meßreihen zeigt sich an

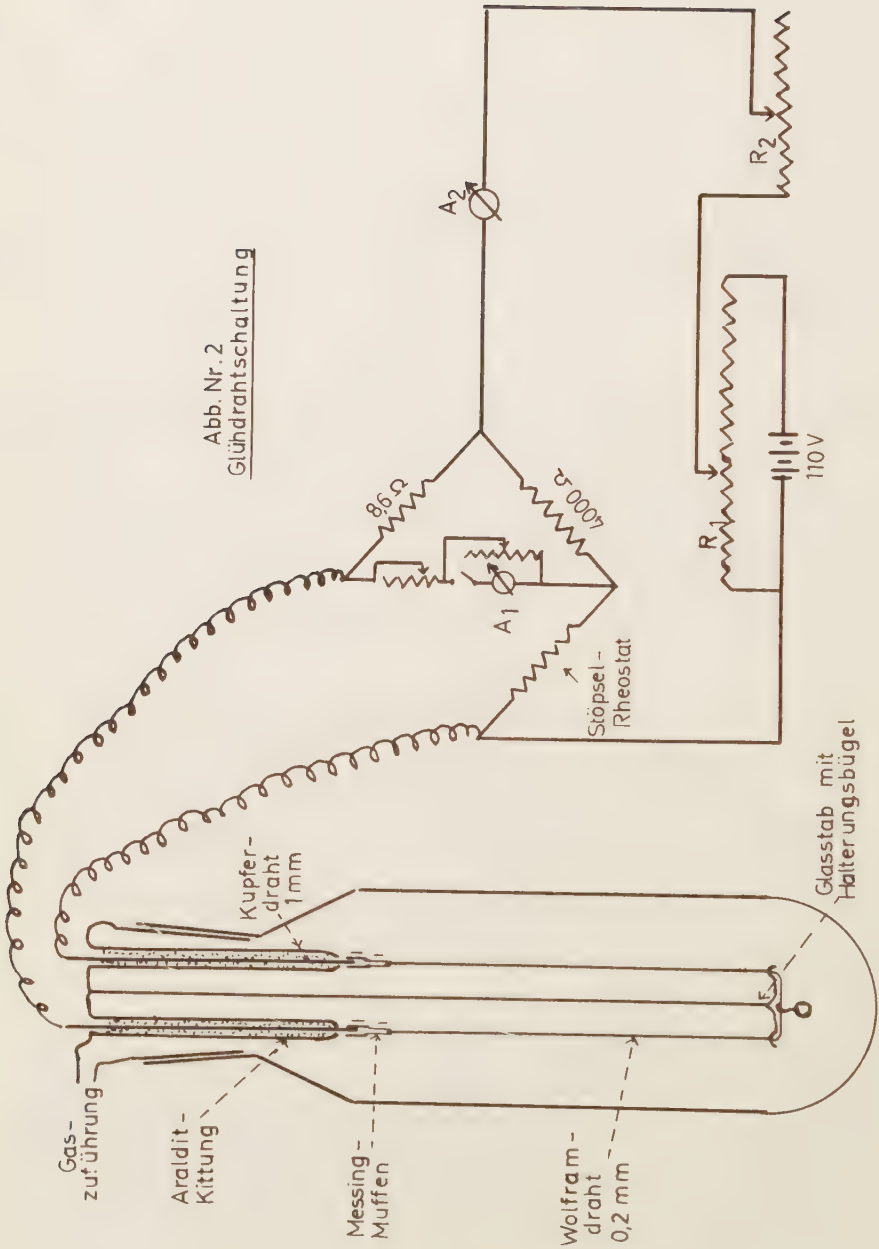


Abb. Nr. 2
Glühdrachtschaltung

der Wand nämlich ein leicht bläulicher Belag, der hin und wieder entfernt werden muß, da er sonst die Temperaturmessungen (s.S.23) verfälschen könnte.

Die mit der Schliffhülse versehene Kappe ist mit der Gaszuleitung versehen und an die übrige Glasapparatur fest angeblasen. Ferner trägt diese Kappe die beiden Zuführungen für den Glühdraht. Zu diesem Zweck sind in die Kappe zwei dünne Glasröhren eingeschmolzen, die sich nach unten verjüngen. In jede dieser Glasröhren ist ein 1 mm starker Kupferdraht mit Araldit eingekittet, der am unteren Ende ungefähr 0,5 cm aus der Glashülse herausragt. Dieser relativ starke Kupferdraht wurde verwendet, um eine gute Wärmeabführung innerhalb der Glashülse zu gewährleisten, da durch die Erwärmung des Aralditbettes sonst die Glashülse gesprengt würde. Zwischen den beiden Glashülsen ist ein Glasstab angeschmolzen, der bis 3 cm über den Boden des Gefäßes reicht und der am unteren Ende in einen zweiarmigen Bügel ausläuft. Dieser Bügel dient als Haltevorrichtung für den Glühdraht. Der über diesem Bügel gespannte Wolframdraht wird durch zwei Messingmuffen mit den Kupferdrahtenden verbunden. Der Draht besitzt eine Gesamtlänge von 22,5 cm.

Das Reaktionsgefäß ist mit einem Satz von 3 Manometern verbunden. Das Mc Loed - Manometer M_4 kann zu Messungen im Bereich zwischen 10^{-5} und 10^{-1} Torr herangezogen werden. Für Messungen zwischen 10^{-1} und 1 Torr wurde ein Kompressionsmanometer nach Kammerer M_5 verwendet. Kapillare und Skala dieses Manometers können ausgewechselt werden, so daß sich sein Meßbereich noch bis auf 10 Torr ausdehnen läßt. Für

Messungen ab 10 Torr wurde ein einfaches geschlossenes U-Rohr-Manometer M_6 verwendet.

3. Elektrische Schaltung des Glühdrahtes

Der Widerstand eines Glühdrahtes stellt bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen im allgemeinen ein Maß für die Temperatur des Drahtes dar. Um die Drahttemperatur während eines Versuches konstant zu halten, ist es daher nur erforderlich, den Drahtwiderstand konstant zu halten. Der Glühdraht wurde, um seinen Widerstand messen zu können, als Zweig einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet. Da sich aber im Verlauf der Reaktion, die Gaszusammensetzung und damit auch die Wärmeleitfähigkeit im Gasraum ändert, ändert sich hiermit auch die Energieabgabe des Glühdrahtes an die Umgebung. Der Widerstand R ist nun aber seinerseits eine Funktion der in der Zeiteinheit abgegebenen Energie, also der elektrischen Leistung W , ($R = \frac{W}{I^2}$), so daß der Widerstand nur dann konstant gehalten werden kann, wenn mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches auch die Stromstärke I erhöht wird. Die Brücke muß daher während des ganzen Versuches ständig neu abgeglichen werden. Dies geschieht in unserem Falle durch eine Veränderung des Heizstromes, welcher mit den Widerständen R_1 und R_2 geregelt wird. (Abb.Nr.2)

Das Aufheizen des Glühdrahtes zu Beginn eines jeden Versuches muß möglichst rasch erfolgen. Da aber während des Aufheizens die Brücke noch nicht abgeglichen sein kann, wurde das Nullinstrument A_1 mit einem Shunt versehen, der es ge-

stattet, die Empfindlichkeit des Ampèremeters zu Beginn des Versuchs sehr niedrig zu halten. Nachdem der Glühdraht seinen Sollwiderstand erreicht hat, wird auf volle Empfindlichkeit umgeschaltet.

Ein zweites Ampèremeter A_2 gestattet es, die jeweiligen Heizströme zu messen. Man erhält dadurch eine Kontrolle darüber, ob die Eigenschaften des Drahtes von Versuch zu Versuch dieselben bleiben. Wird der Draht nämlich z.B. durch Spuren von Sauerstoff oberflächlich oxydiert, so steigt damit die Stromstärke an, die nötig ist, um bei evakuiertem Reaktionsgefäß denselben Drahtwiderstand zu erreichen.

Bei einem Wolframdraht von ungefähr 0,2 mm Durchmesser und 22,5 cm Länge und bei Drucken über 1 Torr bewegen sich die Heizstromstärken für Temperaturen zwischen 800 und 960°C zwischen 2,5 und 4,5 Ampère.

4. Reduktion des Glühdrahtes

Als Katalysator dient ein Wolframglühdraht (Osram-Glühlampendraht) von ungefähr 0,2 mm Durchmesser und 22,5 cm Länge. Der Draht wird über den Bügel gespannt und an den Klemmen befestigt, jedoch nicht zu straff, da sonst die Gefahr besteht, daß der heiße Draht bei plötzlichem Ausschalten des Heizstromes reißt. Um aber auch in aufgeheiztem Zustand einen geradlinig gespannten Draht zu erhalten, wird zwischen die beiden Auflagestellen des Glasbügels eine kleine Glaskugel als Gewicht an den Draht gehängt. Das Reaktionsgefäß

wird sodann auf weniger als 10^{-5} Torr evakuiert. Danach wird die Apparatur bis ungefähr 0,2 Torr mit Wasserstoff gefüllt. Die Reduktion des oberflächlich oxydierten Drahtes erfolgt nun derart, daß man den Draht kurz auf 1400° - 1500° C aufheizt. Sobald der Draht an einer Stelle heller aufzuglühen beginnt, muß man mit der Stromstärke etwas zurückgehen, da der Draht sonst durchbrennen kann. Die heller glühende Stelle dehnt sich dann in kurzer Zeit (1-2 sec) über den ganzen Draht aus, bis er gleichmäßig hell glüht. Die Heizstromstärke, die nötig ist, um einen bestimmten Drahtwiderstand zu erreichen, liegt nach beendeter Reduktion um ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ niedriger als vor der Reduktion.

5. Durchführung der Druckmessungen

Vor Beginn jeder Messung wird das Reaktionsgefäß gründlich evakuiert ($< 10^{-5}$ Torr). Anschließend wird der Draht im Hochvakuum 10 bis 15 Minuten bei 1200° C ausgeglüht und dann wieder ausgeschaltet. Danach kühlt man das Reaktionsgefäß mittels eines mit Eis und Wasser gefüllten großen Dewargefäßes auf 0° C ab. Nach ungefähr 10 Minuten kann die Zugabe des Ammoniaks beginnen. Bei allen Messungen unterhalb 3 Torr Ammoniak-Druck wird das Ammoniak nicht direkt aus dem Vorratskolben entnommen, sondern aus einem Probengeber P, der ein Volumen von ungefähr 15 cm^3 besitzt. Zur Füllung des Probengebers wird zuerst das gesamte Röhrensystem zwischen Probengeber und Vorratskolben evakuiert. Dann werden Hahn 6 und 6a geschlossen, während Hahn 6b geöffnet bleibt. Durch

leichtes Öffnen von Hahn 7 gibt man nun soviel Ammoniak in das Kölbchen K_1 , daß die Gasmenge ausreicht, um den Probengeber für ungefähr 5 bis 10 Versuche zu füllen. Der Druck im Kölbchen K_1 kann mit einem Manometer M_1 gemessen werden, dessen Meßbereich von 10^{-4} bis 80 Torr reicht. Der mit einem Zweiwegehahnversehene Probengeber P wird nun gefüllt, indem man den Hahn 6b absperrt und den Hahn 6a öffnet. Über den Dosierhahn D können nun durch den Probengeber im Reaktionsgefäß auch Ammoniak-Drucke von 10^{-2} Torr relativ schnell und sicher eingestellt werden. Bei Drucken unter 1 Torr ist jedoch darauf zu achten, daß der Druck infolge der Adsorption des Ammoniaks an den Glaswänden und am Draht anschließend wieder etwas zurückgeht (s.S.48). Man muß dann erst warten, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat.

Für die Versuche bei höheren Drucken (> 3 Torr) wird stets frisch destilliertes Ammoniak aus der Kühlfalle F_2 entnommen. Um einen bestimmten Ammoniak-Druck im Reaktionsgefäß einzustellen, wird folgendermaßen verfahren: Reaktionsgefäß und Manometerraum werden bei geöffnetem Hahn 4 bis zu einem Druck von weniger als 10^{-5} Torr evakuiert. Dann wird durch Hahn 11 der Weg zur Quecksilberpumpe abgetrennt und die Stickstoff-Kühlung unter der Falle F_2 entfernt. Nachdem der Ammoniak-Druck auf den gewünschten Wert angestiegen ist, wird Hahn 12 geschlossen und die Kühlung unter der Falle F_2 wieder angebracht, wodurch das im Röhrensystem befindliche Ammoniak wieder in die Falle zurückkondensiert. Sollte der Druck im Reaktionsgefäß beim Füllen den Sollwert doch etwas

überschritten haben, so kann durch ganz leichtes Öffnen von Hahn 12 der Druck auf den gewünschten Wert reduziert werden. Soll dem Versuchsansatz auch noch Stickstoff zugesetzt werden, so wird dieser über das evakuierte Röhrensystem direkt aus dem Vorratskolben V_2 zugeführt und ganz vorsichtig durch Hahn 12 bis zum gewünschten Enddruck zugegeben.

Hat man den gewünschten Ammoniak-Druck im Reaktionsgefäß eingestellt, so kann mit den eigentlichen Messungen des Ammoniakzerfalls begonnen werden. In den ersten 15 Sekunden nach Einschalten des Stromes wird der Glühdraht auf die gewünschte Temperatur gebracht; nach weiteren 15 Sekunden wird die erste Druckmessung vorgenommen. Die weiteren Druckmessungen erfolgen dann mit abnehmender Zersetzungsgeschwindigkeit in immer größer werdenden Abständen (siehe Kurven). Die gemessenen Kurven erstrecken sich im allgemeinen über einen Zeitraum von ungefähr einer Stunde. Anschließend wird die Heizung abgeschaltet und dann die Druckabnahme verfolgt, bis sich ein konstanter Wert eingestellt hat. Der Vergleich dieses Wertes mit dem vor Beginn des Versuches eingestellten Druck zeigt dann sofort, welcher Bruchteil des Ammoniaks sich im Verlaufe des Versuches zersetzt hat.

Sollen Versuche mit Stickstoffzusatz durchgeführt werden, so wird, um sicher zu gehen, daß sich die Katalysatoraktivität zwischen den Versuchen nicht geändert hat, vor und nach jedem Versuch mit Stickstoff ein solcher ohne Stickstoffzusatz bei gleichem Ammoniak-Anfangsdruck vorgenommen.

6. Temperaturmessung

Die Temperaturen des Glühdrahtes werden mit einem optischen Pyrometer (Pyropto von Hartmann und Braun) gemessen. Die auf diese Weise gemessenen Farbtemperaturen werden dann noch auf schwarze Temperaturen korrigiert. Als Vergleichsfläche, auf der der Katalysator-Glühdraht mit dem im Pyrometer befindlichen Glühdraht verglichen wird, dient eine einfache matte 60 Watt-Glühlampe, deren Helligkeit über einen Schiebewiderstand geregelt werden kann. Die Glühlampe wird so hell eingestellt, daß der Katalysator-Draht sich nicht mehr von der glühenden Fläche abhebt. Dann erst wird die Temperatur der Glühfläche mit dem Pyrometer gemessen. Bei richtiger Einstellung verschwinden beide Glühdrähte auf dem Glühlampen-Hintergrund. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die mit dem Pyrometer gemessene Temperatur nur dann genau der Temperatur entspricht, bei der die Zersetzung vonstatten ging, wenn bei jedem Versuch die Temperatur sofort anschließend an die Zersetzung gemessen wird, ohne daß man die Heizung zwischendurch ausschaltet. Dazu wird die Eiskühlung entfernt, die Brücke frisch abgeglichen und dann die Temperatur gemessen. Anschließend wird die Kühlung wieder angebracht und der Druck noch 15 Minuten weiter verfolgt, um sicher zu gehen, daß durch die Temperaturmessung keine Sprünge im Kurvenverlauf eingetreten sind.

Wird jedoch vor der Temperaturmessung der Strom zuerst ausgeschaltet, so ergeben sich keine reproduzierbaren Temperaturmessungen mehr. Insbesondere führt ein kurzzeitiges Ausglühen des Drahtes vor der Temperaturmessung zu Werten, die bis zu 80° höher liegen, als die sofort anschließend gemessenen Werte.

III Formale Kinetik

1. Geschwindigkeitsgleichung

In der heterogenen Katalyse läßt sich die Zerfallsgeschwindigkeit einer Ausgangssubstanz im allgemeinen formulieren als eine Reaktion erster Ordnung hinsichtlich des von der Ausgangssubstanz bedeckten Bruchteils der Katalysator-Oberfläche

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot \theta_x$$

mit x als der Konzentration des Ausgangsstoffes. k ist eine Konstante, und θ_x ist der von der Ausgangssubstanz bedeckte Bruchteil der Katalysator-Oberfläche. - Vorausgesetzt wird dabei nur, daß auf der gesamten Katalysator-Oberfläche das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist.

Für den Fall der katalytischen Ammoniak-Zersetzung ergäbe sich für die Zerfallsgeschwindigkeit, falls nur Ammoniak am Katalysator adsorbiert würde, folgende Darstellung:

$$-\frac{d p_{\text{NH}_3}}{dt} = k \cdot \frac{b p_{\text{NH}_3}}{1 + b p_{\text{NH}_3}} \quad (\text{I})$$

Dabei wurde für θ_{NH_3} die bekannte Langmuirsche Adsorptionsisotherme eingesetzt.

Wenn aber, wie es bei einem Wolframkatalysator zu erwarten ist (s.S.11), außer Ammoniak auch noch Stickstoff an der Katalysator-Oberfläche adsorbiert wird, so muß für die Berechnung von θ_{NH_3} auch der vom Stickstoff bedeckte Teil der Katalysator-Oberfläche berücksichtigt werden.

Für die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit von Ammoniak und Stickstoff macht man folgenden Ansatz:

$$V_{ads NH_3} = k_1 (1 - \theta_{NH_3} - \theta_{N_2}) P_{NH_3} \quad (1)$$

$$V_{des NH_3} = k_2 \cdot \theta_{NH_3} \quad (2)$$

$$V_{ads N_2} = k_3 (1 - \theta_{NH_3} - \theta_{N_2}) P_{N_2} \quad (3)$$

$$V_{des N_2} = k_4 \cdot \theta_{N_2} \quad (4)$$

Herrscht, wie vorausgesetzt, Adsorptionsgleichgewicht, so ergibt sich aus (3) und (4)

$$\theta_{N_2} = \frac{k_3 (1 - \theta_{NH_3}) P_{N_2}}{k_4 + k_3 \cdot P_{N_2}} \quad (5)$$

Aus (1), (2) und (5) folgt dann:

$$k_2 \theta_{NH_3} = k_1 \left(1 - \theta_{NH_3} - \frac{k_3 (1 - \theta_{NH_3}) P_{N_2}}{k_4 + k_3 \cdot P_{N_2}} \right) P_{NH_3}$$

aufgelöst nach θ_{NH_3} , ergibt sich:

$$\theta_{NH_3} = \frac{\frac{k_1}{k_2} \cdot P_{NH_3}}{1 + \frac{k_1}{k_2} \cdot P_{NH_3} + \frac{k_3}{k_4} \cdot P_{N_2}}$$

Mit $\frac{k_1}{k_2} = b$ und $\frac{k_3}{k_4} = b'$ erhält man daraus:

$$\theta_{NH_3} = \frac{b \cdot P_{NH_3}}{1 + b \cdot P_{NH_3} + b' \cdot P_{N_2}} \quad (II)$$

Für die Zerfallsgeschwindigkeit ergibt sich dann:

$$-\frac{dP_{NH_3}}{dt} = \frac{k \cdot b \cdot P_{NH_3}}{1 + b \cdot P_{NH_3} + b' \cdot P_{N_2}} \quad (III)$$

Falls die Adsorption des Stickstoffs am Wolfram nur sehr schwach und damit die Hemmung der Zerfallsgeschwindigkeit durch Stickstoff zu vernachlässigen wäre, müßte sich $b' p_{N_2}$ als sehr klein erweisen gegenüber $(1 + b \cdot p_{NH_3})$, i.h. Gleichung III würde in Gleichung I übergehen. Die Zerfallsgeschwindigkeit verläuft jedoch auch dann so lange nach gebrochener Ordnung als $b \cdot p_{NH_3}$ in der Größenordnung von 1 liegt. Eine Nullte Ordnung ergäbe sich nur dann, wenn $b \cdot p_{NH_3} \gg 1$ würde.

Wie die Verhältnisse bei der Zersetzung von Ammoniak an einem Wolframkatalysator nun tatsächlich liegen, soll in Kapitel IV gezeigt werden.

2. Graphische Darstellung der Reaktionsordnung

Geht es nur darum, zu zeigen, nach welcher Ordnung eine Reaktion verläuft, so kann man die fraglichen Meßreihen als Kurven in einem Koordinatensystem aufzeichnen, bei dem sowohl auf der Ordinate als auch auf der Abszisse dimensionslose Größen aufgetragen werden. Diese Kurven vergleicht man dann mit den für die nullte und die erste Ordnung theoretisch berechneten Kurven.

Diese theoretischen Kurven ergeben sich aus folgenden Überlegungen:

a) Nullte Ordnung:

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Zerfallsreaktion nullter Ordnung lautet:

$$-\frac{dp}{dt} = k_0$$

Integriert ergibt das

$$p = -k_0 t + p_0$$

p_0 ist der Anfangsdruck zur Zeit $t = 0$.

Daraus folgt:

$$\alpha = \frac{p}{p_0} = 1 - \frac{k_0}{p_0} t \quad (1)$$

wobei die dimensionslose Größe α angibt, welcher Bruchteil der Ausgangssubstanz nach der Zeit t noch unzersetzt vorliegt.

α wird dann auf der Ordinate aufgetragen. Eine weitere dimensionslose Größe für die Abszisse erhalten wir, wenn wir die nach t aufgelöste Gleichung (1) logarithmieren.

Dies liefert:

$$\ln t = \ln (1 - \alpha) + \ln \frac{p_0}{k_0}$$

Auf diese Weise läßt sich der zeitliche Ablauf der Reaktion allein als eine Funktion der Größe α darstellen. Es genügt nämlich, anstatt $\ln t$ nur die Größe $\ln (1 - \alpha)$ auf der Abszisse aufzutragen, da das zweite Glied auf der rechten Seite von (2) ja keinen Einfluß auf die Gestalt der Kurve hat, und allein auf diese kommt es hier an. (Abb. Nr. 14)

b) Erste Ordnung:

Die Kurve für eine Reaktion erster Ordnung ergibt sich ganz analog. Aus der integrierten Geschwindigkeitsgleichung

$$\alpha = \frac{p}{p_0} = e^{-k_1 t}$$

erhält man für t

$$t = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{1}{\alpha}$$

Durch Logarithmieren ergibt sich

$$\ln t = \ln \left(\ln \frac{1}{\alpha} \right) - \ln k_1$$

wobei das konstante Glied $\ln K_1$ wiederum weggelassen werden darf, da es als additive Größe keinen Einfluß auf die Gestalt der Kurve besitzt. Im Falle der Reaktion erster Ordnung trägt man also auf der Ordinate wieder α , auf der Abszisse jetzt jedoch $\ln(\ln \frac{1}{\alpha})$ auf. (Abb.Nr.14).

Die experimentell gemessenen Kurven lassen sich in dieses Diagramm einordnen, indem man bei ihnen α gegen $\ln t$ aufträgt und sie solange parallel zur Abszisse verschiebt, bis sie mit einer der beiden theoretischen Kurven zusammenfallen. Befinden sich jedoch unter den gemessenen Kurven auch solche von gebrochener Ordnung, so ist es günstig, alle Kurven von einem gemeinsamen Punkt ausgehen zu lassen. Die Kurven von gebrochener Ordnung kommen dann zwischen die beiden theoretisch berechneten Kurven für die nullte und erste Ordnung zu liegen.

3. Zur Methode der Bestimmung der Aktivierungswärme

Die Aktivierungswärme des Ammoniakzerfalls wird in dieser Arbeit nach dem Prinzip der Gleichwertzeiten bestimmt. Man vergleicht hierzu bei ungefähr gleichem Anfangsdruck, aber bei verschiedenen Temperaturen die Zeiten, die nötig sind, um gleiche prozentuale Umsätze zu erreichen. Als günstig erweist sich oft die Zeit $t_{50\%}$, nach der 50 % der Ausgangssubstanz zersetzt sind.

Die Gleichung für die Bestimmung der Aktivierungsenergie

aus Gleichwertzeiten erhält man folgendermaßen: Die Zeiten, nach denen gleiche prozentuale Umsätze erreicht sind, verhalten sich umgekehrt proportional zu den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten.

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (1)$$

v_1 = Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur T_1

v_2 = Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur T_2

Bei gleicher Reaktionsordnung n für v_1 und v_2 gilt

$$v_1 = k_1 p^n \quad \text{und} \quad v_2 = k_2 p^n$$

Mit (1) und der Arrheniusschen Gleichung

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$$

erhält man dann:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT_2}}}{k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT_1}}} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)}$$

Daraus folgt für die Aktivierungsenergie E :

$$E = R \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{t_1}{t_2} \right)$$

In dieser Ableitung steckt, wie man sieht, die Bedingung, daß sich die Reaktionsordnung n für die betreffende Reaktion mit steigender Temperatur nicht ändern darf. Diese Bedingung läßt sich in den heterogen katalysierten Reaktionen aber nur im Falle der nullten und der ersten Ordnung erfüllen. Nur in diesen Fällen stellt die nach der geschilderten Methode ge-

wonnene Aktivierungsenergie eine Konstante für die betreffende Reaktion dar. Ist die Reaktion jedoch von gebrochener Ordnung, was bedeutet, daß in die Geschwindigkeitsgleichung mindestens ein Adsorptionskoeffizient b bzw. b' eingeht, so haben wir bei temperaturabhängiger Adsorption mit einer veränderlichen Aktivierungsenergie zu rechnen. In diesem Falle ist es interessant, die Aktivierungsenergie für verschiedene Umsätze zu berechnen, z.B. für 50 %, 33 % und 25 % Umsatz, denn durch Extrapolation bis zum Umsatz Null kann man bei Reaktionen, die nicht stark von der nullten Ordnung abweichen, so annähernd die wahre Aktivierungsenergie erhalten.

Prinzipiell ließe sich die wahre Aktivierungsenergie auch aus der vollständigen Geschwindigkeitsgleichung aus den Konstanten k für verschiedene Temperaturen berechnen, doch sind diese Konstanten mit einem viel zu großen Fehler behaftet, als daß man daraus verlässliche Resultate errechnen könnte.

Während bei genau nullter Ordnung die Methode der Gleichwertzeiten die wahre Aktivierungsenergie liefert, erhält man bei erster Ordnung zwar auch eine konstante Aktivierungsenergie, doch handelt es sich jetzt um die scheinbare Aktivierungsenergie, die als Subtrahend die Absorptionswärme enthält.

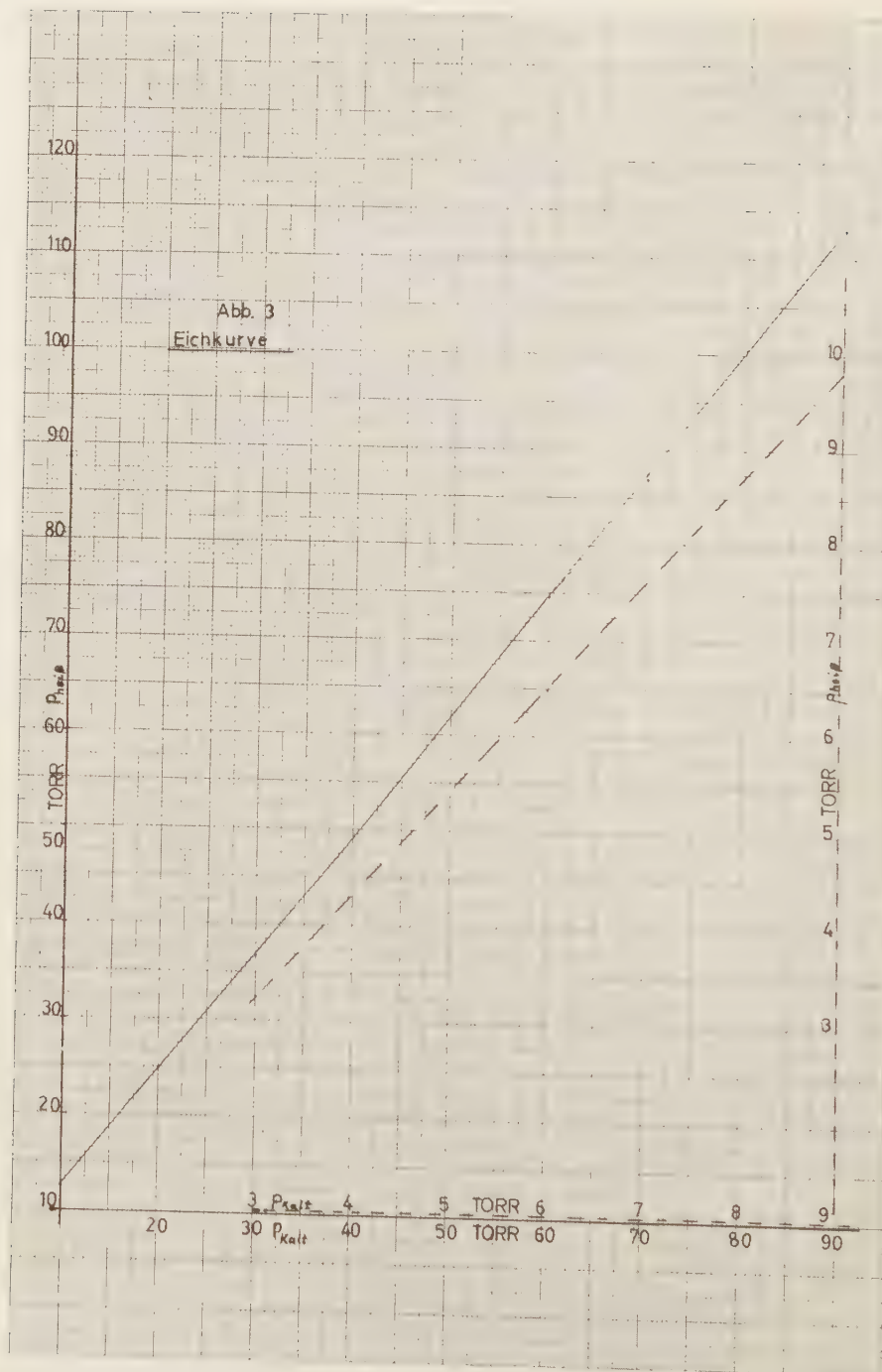
IV. Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse

1. Versuche bei Drucken über 1 Torr (Abb.Nr.4 - 12)

Um die nach dem in Kapitel II beschriebenen Verfahren erhaltenen Meßreihen auszuwerten, muß zunächst eine Korrektur vorgenommen werden. Die durch den Zerfall des Ammoniaks hervorgerufene Drucksteigerung ist nämlich durch eine weitere Drucksteigerung überlagert, die durch die Erwärmung der Gase in der Umgebung des Glühdrahtes hervorgerufen wird. Zur Aufnahme einer Eichkurve wurde das Reaktionsgefäß mit Wasserstoff gefüllt und dann bei verschiedenen Drucken jeweils der sich 15 Minuten nach Einschalten des Stromes einstellende heiße Enddruck gemessen (siehe Abb.Nr.3). Die Eichkurve brauchte nur bei einer Temperatur gemessen zu werden, da bei einer absoluten Temperatur von 1100° K, wie die Versuche ergaben, eine Änderung der Temperatur um 80° keine merkliche Änderung im Verhältnis p heiß/ p kalt hervorruft. In einer Arbeit von Schwab und Drikos (8) wurde gezeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit und damit auch die Gaszusammensetzung das Ergebnis nicht ändert.

Der heiße Anfangsdruck kann nur über den kalten gemessenen Anfangsdruck aus der Eichkurve entnommen werden, da die Erwärmung des Gases nach dem Einschalten des Stromes noch einige Zeit erfordert und sich erst allmählich eine stationäre Temperaturverteilung im Gasraum einstellt.

Die Kurven werden nun so gelegt, daß sie in dem so berechneten Anfangswert beginnen und sobald wie möglich in die gemessenen Werte einmünden. (Abb.Nr.4,5,7,8,10,11). Die Druck-



werte dieser Kurven werden dann mit Hilfe der Eichkurve auf p_{kalt} umgerechnet. (Abb.Nr. 6, 9, 12). Die Auswertung dieser Kurven geht nun folgendermaßen vor sich:

- 1) a = Anfangsdruck des Ammoniaks
- 2) x = Partialdruck des Ammoniaks, das nach der Zeit t zersetzt ist
- 3) $(a - x) = p_{\text{NH}_3}$ = Partialdruck des Ammoniaks nach der Zeit t
- 4) n = Partialdruck der zugesetzten Stickstoffmenge
- 5) $(n + \frac{x}{2}) = p_{\text{N}_2}$ = Partialdruck des Stickstoffs nach der Zeit t
- 6) Statt $\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt}$ kann man dann auch schreiben: $+\frac{dx}{dt}$.

Mit diesen Werten erhält die Gleichung III von Seite 25 folgende Form:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot b \cdot (a - x)}{1 + b(a - x) + b'(\frac{x}{2} + n)}$$

Die Integration dieser Gleichung liefert:

$$k \cdot b \cdot t = (1 + \frac{1}{2} a b' + b' n) \ln \left(\frac{a}{a - x} \right) - \left(\frac{1}{2} b' - b \right) x \quad (1)$$

Stellt man diese Gleichung für zwei experimentell gemessene Punkte (t_1, x_1) und (t_2, x_2) auf, so läßt sich daraus die Konstante kb eliminieren.

Dies führt zu folgender Gleichung:

$$u = \frac{\ln \left(\frac{a}{a - x_1} \right) - \frac{t_1}{t_2} \ln \left(\frac{a}{a - x_2} \right)}{\frac{t_1}{t_2} x_2 - x_1} = \frac{b - \frac{1}{2} b'}{1 + \frac{1}{2} a b' + b' n} \quad (2)$$

Für eine bei derselben Temperatur, aber ohne Stickstoffzusatz gemessene Kurve ergibt sich analog:

$$v = \frac{\ln\left(\frac{a}{a-y_1}\right) - \frac{t'_1}{t'_2} \ln\left(\frac{a}{a-y_2}\right)}{\frac{t'_1}{t'_2} y_2 - y_1} = \frac{b - \frac{1}{2} b'}{1 + \frac{1}{2} a b'} \quad (3)$$

(y_1, t'_1) und (y_2, t'_2) sind der Kurve entnommene experimentelle Werte.

Aus (2) und (3) läßt sich b eliminieren:

$$b' = \frac{v-u}{\frac{1}{2} a(u-v) + n \cdot u} \quad (4)$$

Aus (4) und (3) erhält man dann für b :

$$b = v + \frac{(v-u)(av+1)}{a(u-v) + 2nu} \quad (5)$$

Schließlich kann mit den aus (4) und (5) erhaltenen Werten für b und b' dann aus (1) auch noch k berechnet werden.

Nach diesem Verfahren läßt sich prinzipiell die Zerfallsgeschwindigkeit aus den experimentell ermittelten Kurven rein rechnerisch gewinnen. Unterscheiden sich die Ordnungen der gemessenen Kurven jedoch nur relativ wenig von der nullten Ordnung, so treten in der Praxis einige Schwierigkeiten auf. Sowohl im Nenner als auch im Zähler von u bzw. v unterscheiden sich Minuend und Subtrahend nämlich nur sehr wenig voneinander, so daß sich auch schon sehr kleine Meßfehler ziemlich stark auswirken.

Da die Messungen ohne Stickstoffzusatz (v) mit etwas größerer Genauigkeit durchgeführt werden können als die mit Zusatz, wird zuerst nach dem angegebenen Verfahren v berechnet. Die Grenzen, zwischen denen u liegen muß, können nun sehr stark eingeengt werden. Ein sinnvolles Ergebnis ist nämlich nur dann zu erwarten, wenn sowohl b als auch b' positive Größen sind. Aus (2) und (3) folgt dann, daß bei positivem v

$0 < u < v$ sein muß. Beachtet man außerdem, daß der Nenner von (4) positiv sein muß, so läßt sich die untere Grenze noch weiter einengen.

Es gilt dann:
$$v > u > \frac{av}{a+2n}$$

Bei 1189° K erhält man z.B. für $a = n = 30$ Torr

$$0,032 > u > 0,0107$$

Man nimmt nun für u verschiedene Werte innerhalb der vorgegebenen Grenzen an und variiert dadurch die Konstanten k , b' und b so lange, bis durch sie sowohl die Kurven mit als auch die ohne Stickstoffzusatz befriedigend beschrieben werden können. (Abb.Nr. 6).

Bei $a = 30$ Torr ergeben sich mit

$$v = 0,032 \text{ und } u = 0,026 \text{ für } T = 1189^{\circ} \text{ K}$$

$$\text{und } v = 0,0024 \text{ " } u = 0,0016 \text{ " } T = 1143^{\circ} \text{ K}$$

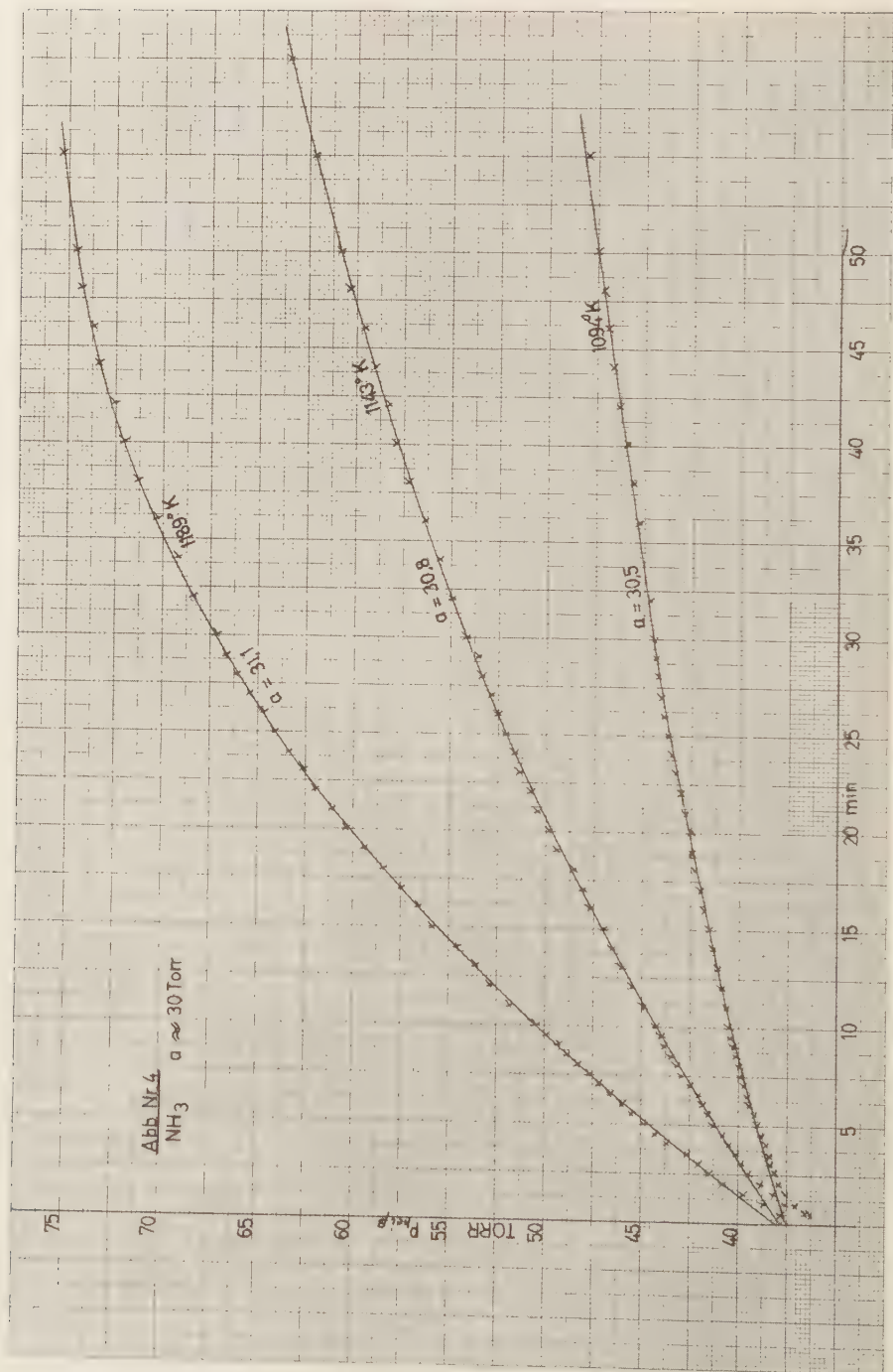
folgende Gleichungen für die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks:

$$1189^{\circ} \text{ K} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{0,0777 (a-x)}{1 + 0,0408(a-x) + 0,0088(\frac{1}{2}x+n)} \quad (\text{I})$$

$$1143^{\circ} \text{ K} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{0,0258 (a-x)}{1 + 0,0143(a-x) + 0,0222(\frac{1}{2}x+n)} \quad (\text{II})$$

Die Dimension von $\frac{dx}{dt}$ ist in Torr/min. angegeben.

Weitere bei 10 und bei 3 Torr ausgeführte Versuche mit Stickstoffzusatz können nicht nach dieser Kinetik ausgewertet werden, da bei ihnen im Bereich höherer Temperaturen seltsamerweise bei zugesetztem Stickstoff anfangs die Zerfallsgeschwindigkeit höher liegt als ohne Stickstoffzusatz.



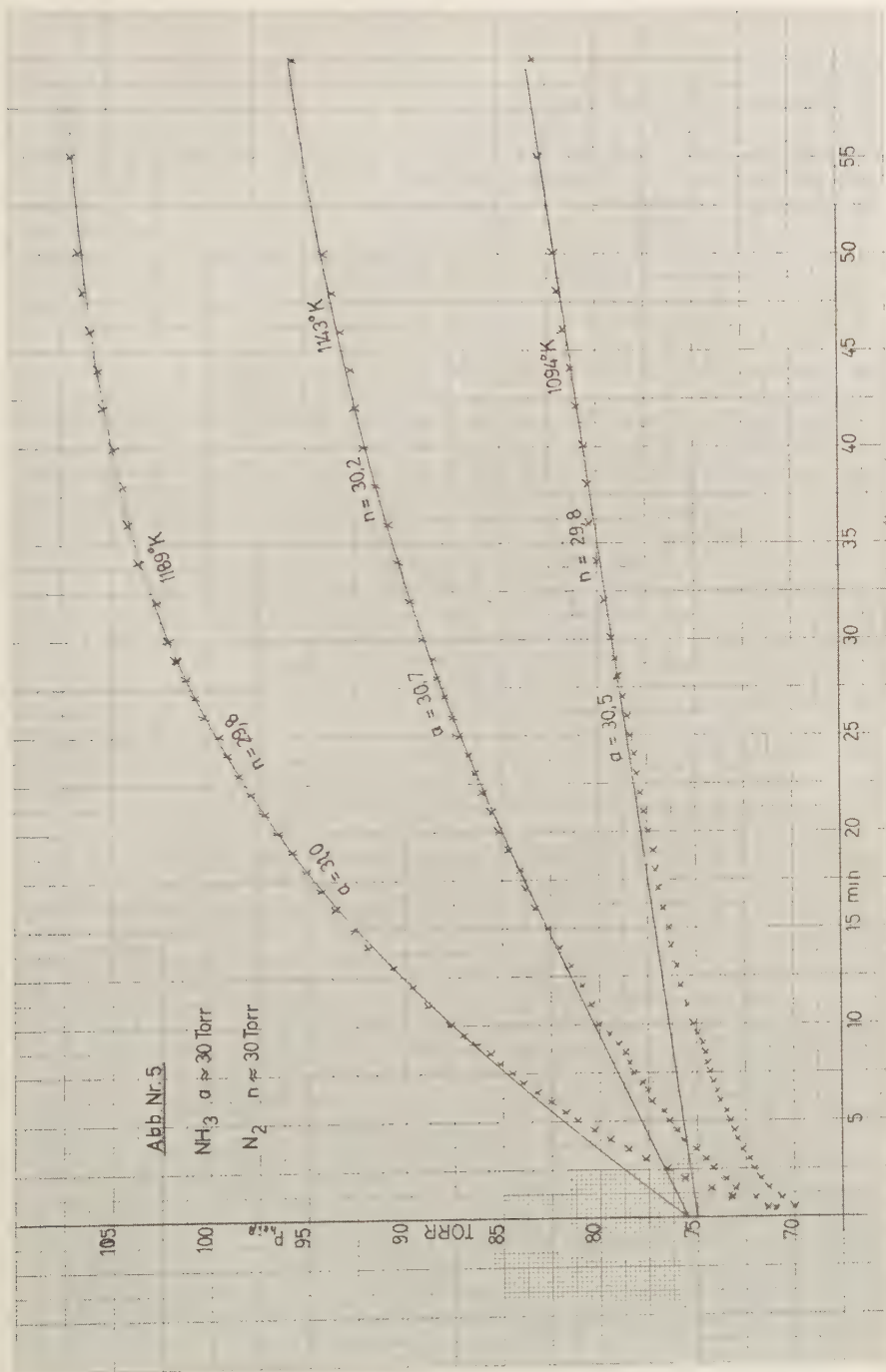


Abb. Nr. 6

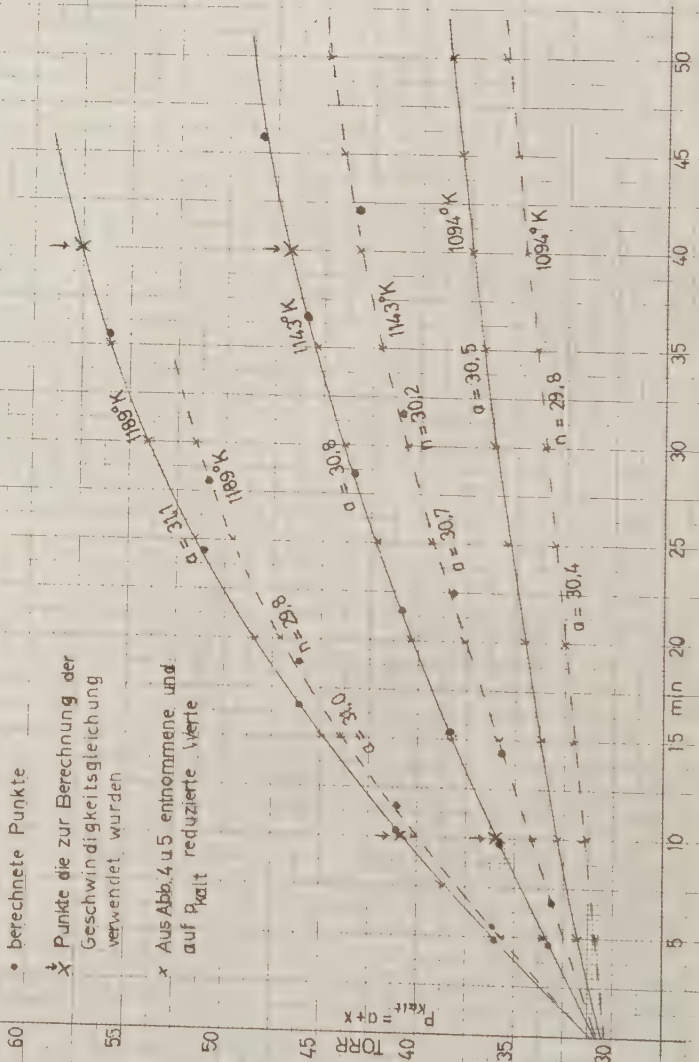
NH_3 $a \approx 30$ Torr
 N_2 $n \approx 30$ Torr

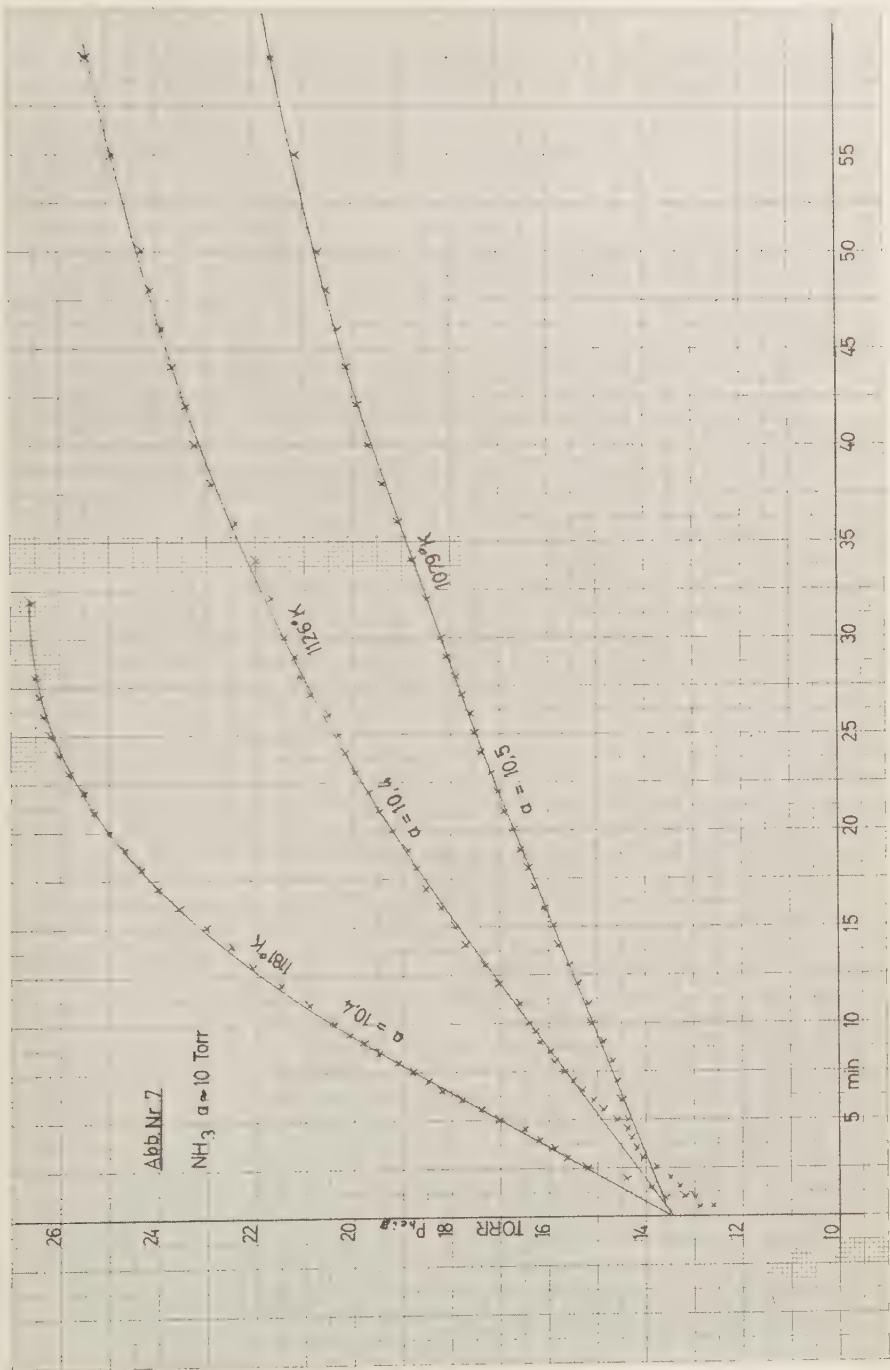
— NH_3
 --- $\text{NH}_3 + \text{N}_2$

• berechnete Punkte

↓ Punkte die zur Berechnung der Geschwindigkeitgleichung verwendet wurden

x Aus Abb. 4 u 5 entnommene und auf p_{krit} reduzierte Werte





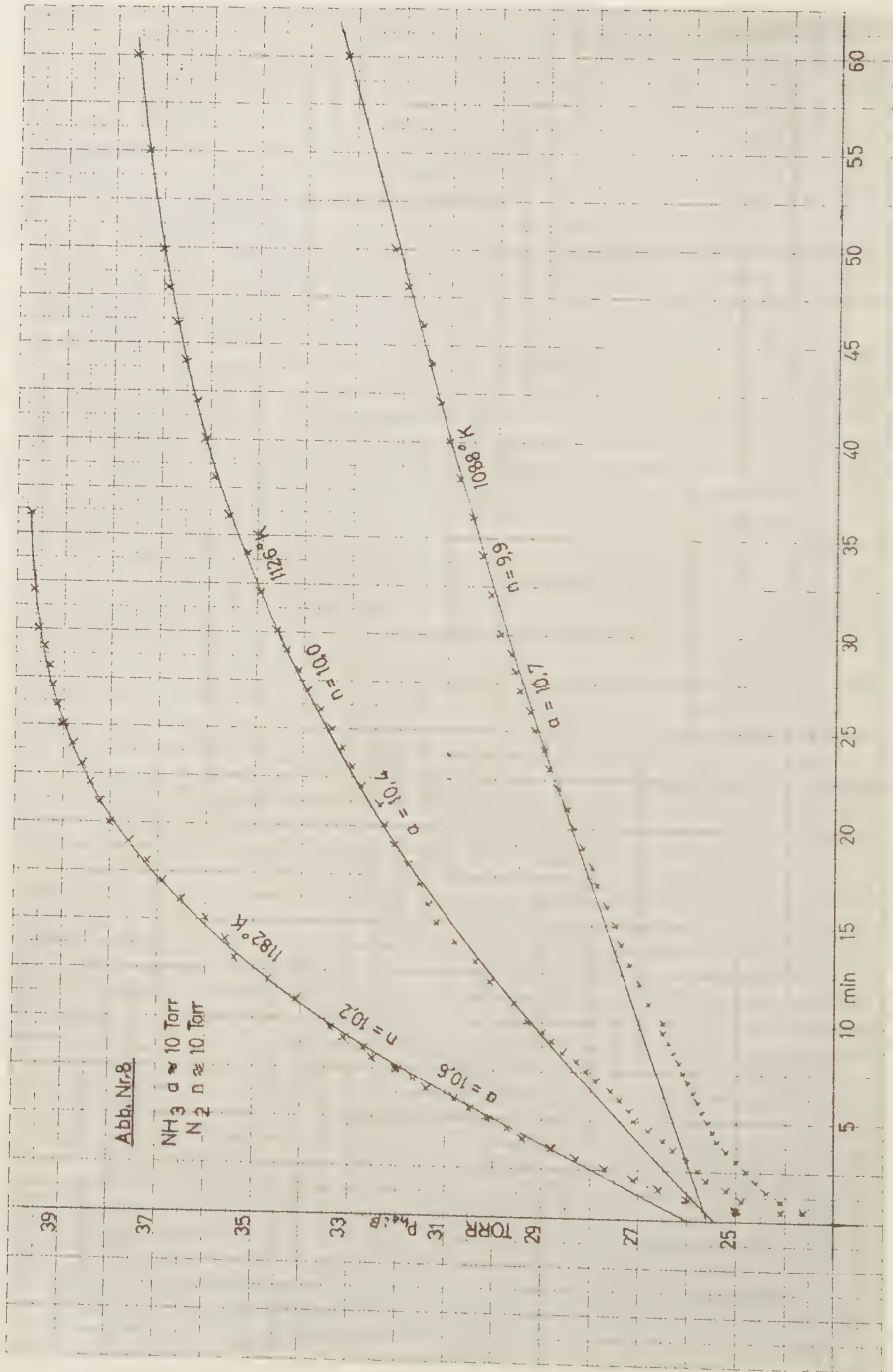


Abb. Nr. 9

NH_3 $a \approx 10$ Torr
 N_2 $n \approx 10$ Torr

x Aus Abb. 7 u. 8 entnommene
 und auf P_{kalt} reduzierte Werte

NH_3
 $\text{NH}_3 + \text{N}_2$

NH_3
 $\text{NH}_3 + \text{N}_2$

NH_3
 $\text{NH}_3 + \text{N}_2$

NH_3
 $\text{NH}_3 + \text{N}_2$

NH_3
 $\text{NH}_3 + \text{N}_2$



$P_{\text{kalt}} = p + x$

Abb. Nr. 10

NH_3 $\alpha = 3.0 \text{ Torr}$

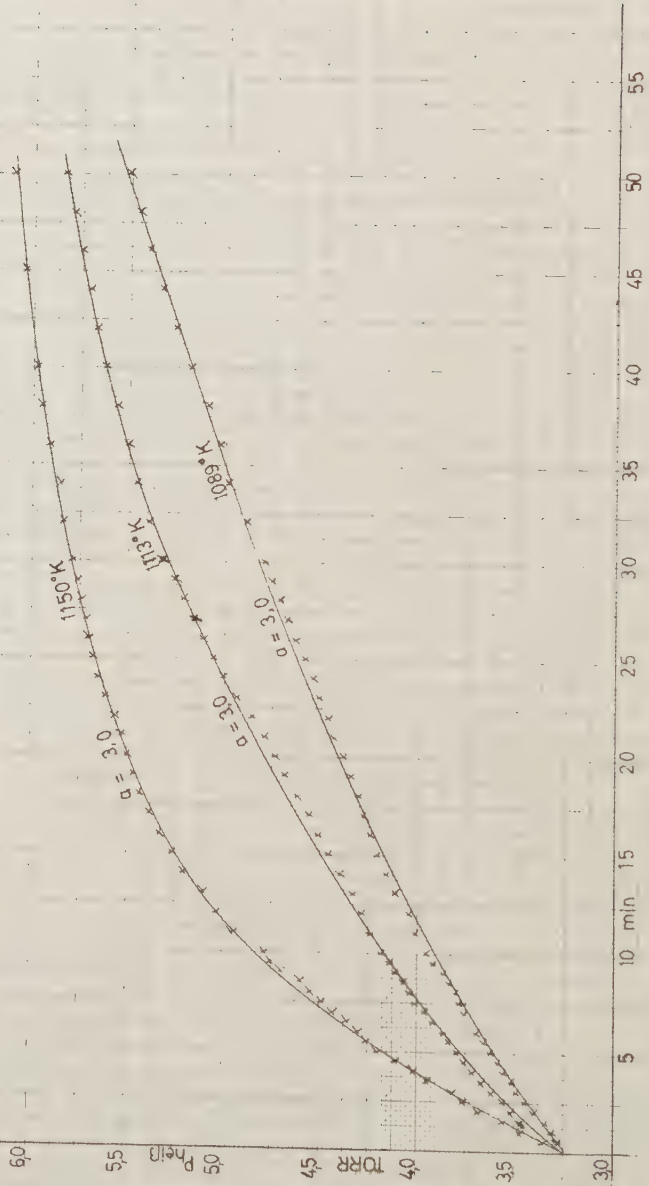


Abb. Nr. 11

NH_3 $a = 3.0$ Torr
 N_2 $n \approx 3.0$ Torr

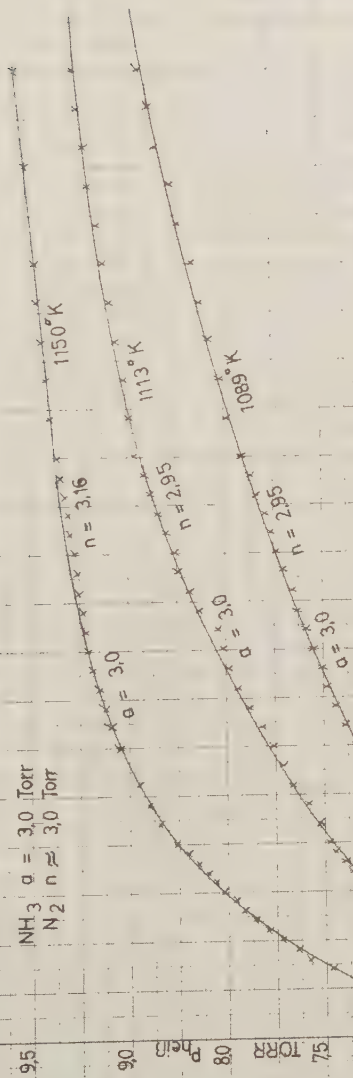
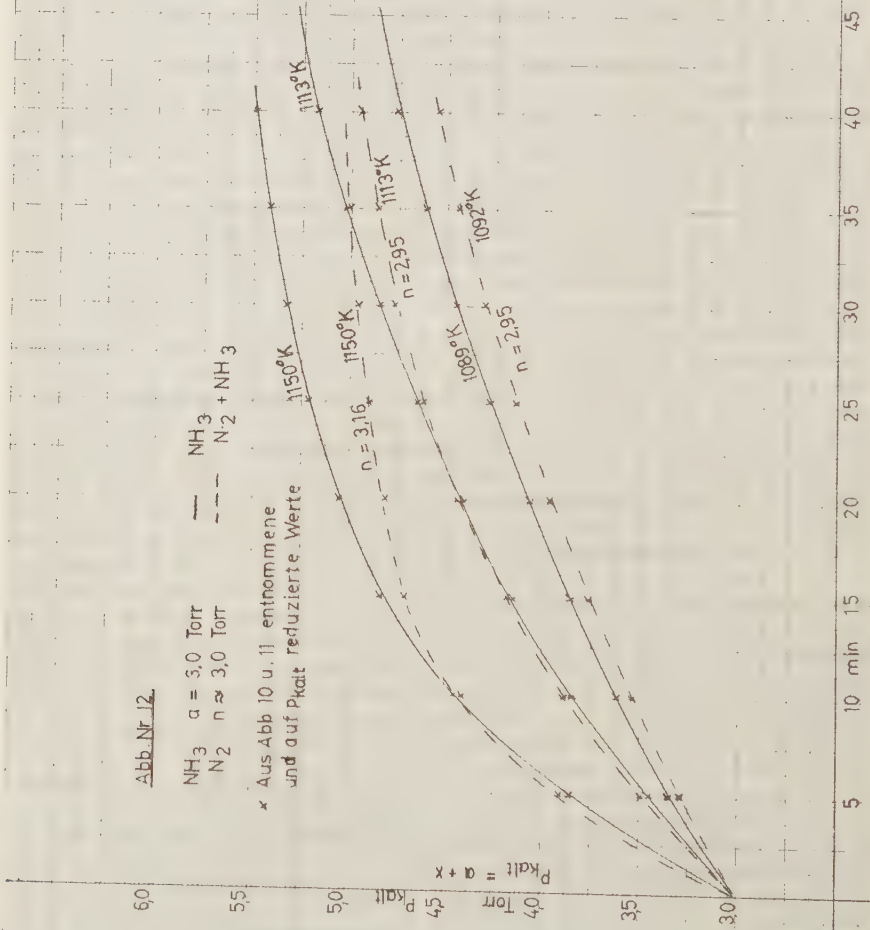


Abb. Nr. 12.

NH_3 $a = 3,0$ Torr
 N_2 $n \approx 3,0$ Torr

— NH_3
 --- $\text{N}_2 + \text{NH}_3$

x Aus Abb. 10 u. 11 entnommene
 und auf P_{kalt} reduzierte Werte



Bei den niedrigsten gemessenen Temperaturen zeigt sich jedoch wieder dasselbe Verhalten, wie es bei 30 Torr beobachtet wurde. (Abb. Nr.9 und Nr.12).

Bei den Versuchen bei 3 Torr, die mit dem Kompressionsmanometer nach Kammerer gemessen wurden, kommt außerdem erschwerend hinzu, daß bei den Versuchen ohne Zusatz nach 75 % Umsatz, bei den Versuchen mit Zusatz jedoch schon nach etwa 60 % Umsatz die Diffusion zwischen Manometer und Reaktionsgefäß geschwindigkeitsbestimmend wird. Dies ist der Grund für das frühzeitige Abbiegen dieser Meßkurven. (Abb. Nr.12). Bei noch niedrigeren Drucken fällt dieser Störeffekt wieder weniger ins Gewicht, da mit fallendem Druck der Diffusionskoeffizient stark ansteigt.

2. Versuche bei Drucken zwischen 10^{-1} und 1 Torr (Abb. Nr.13)

Da sich in diesem Druckbereich die Adsorption an den Glaswänden (siehe S.48) noch recht störend bemerkbar macht, mußte auf die Aufstellung einer vollständigen Geschwindigkeitsgleichung verzichtet werden. Die in Kapitel III beschriebene Methode gestattet es jedoch, eine Aussage darüber zu machen, nach welcher Ordnung die Zerfallsreaktion des Ammoniaks in diesem Druckbereich erfolgt und ob die Temperatur einen Einfluß auf die Reaktionsordnung besitzt. Zur Auswertung der Meßdaten wird der Anfangsdruck $p_{\text{Hei\ss}}$ den gemessenen Kurven durch Extrapolation bis zum Punkt $t = 0$ entnommen. Dieser Wert wird dann zur Berechnung von α herangezogen. Die aus den gemessenen Werten berechneten Kurven und die theoretischen Kurven für nullte und erste Ordnung werden so gelegt, daß sie beim Wert $\alpha = 0,8$ zusammenfallen. Abb. Nr.14 zeigt nun, daß bei

Abb. Nr. 13

NH_3 $\alpha = 4 \cdot 10^{-1}$ Torr

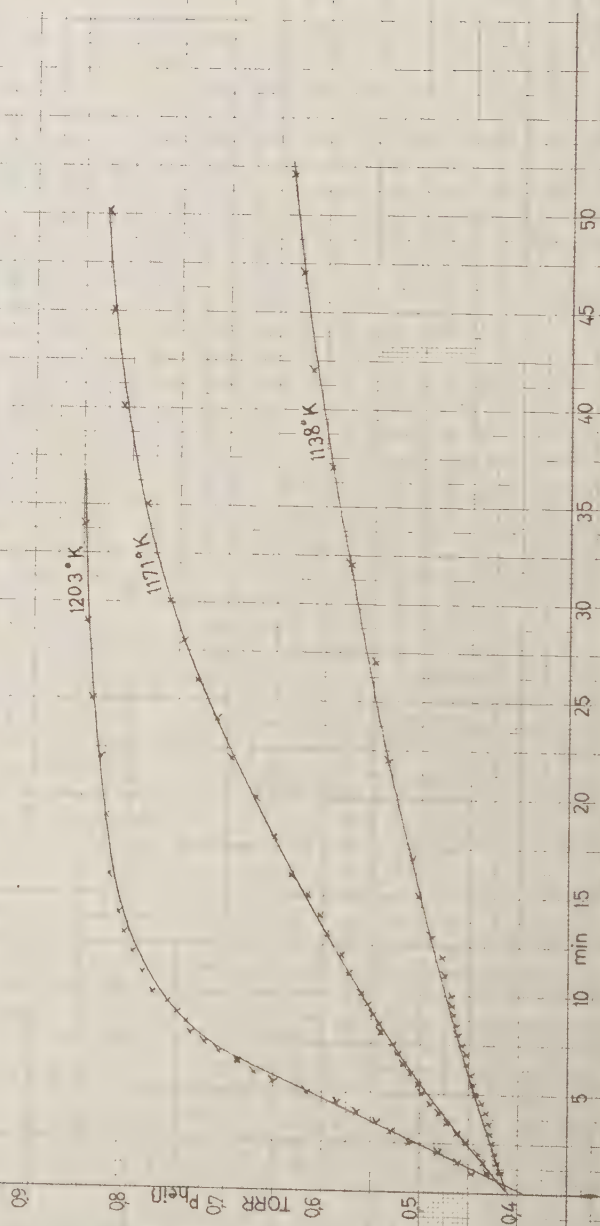
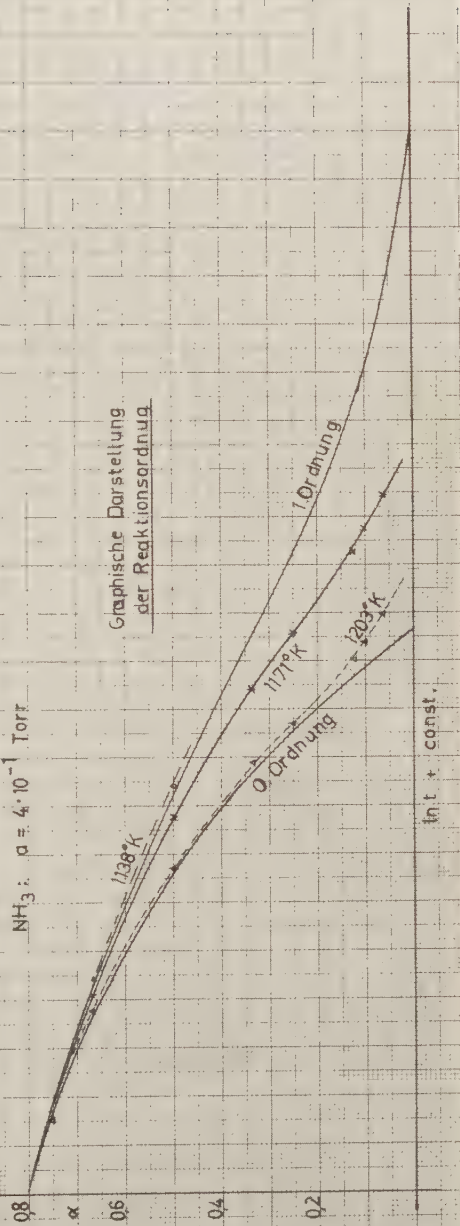


Abb. Nr. 14

$\text{NH}_3: p = 4 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$

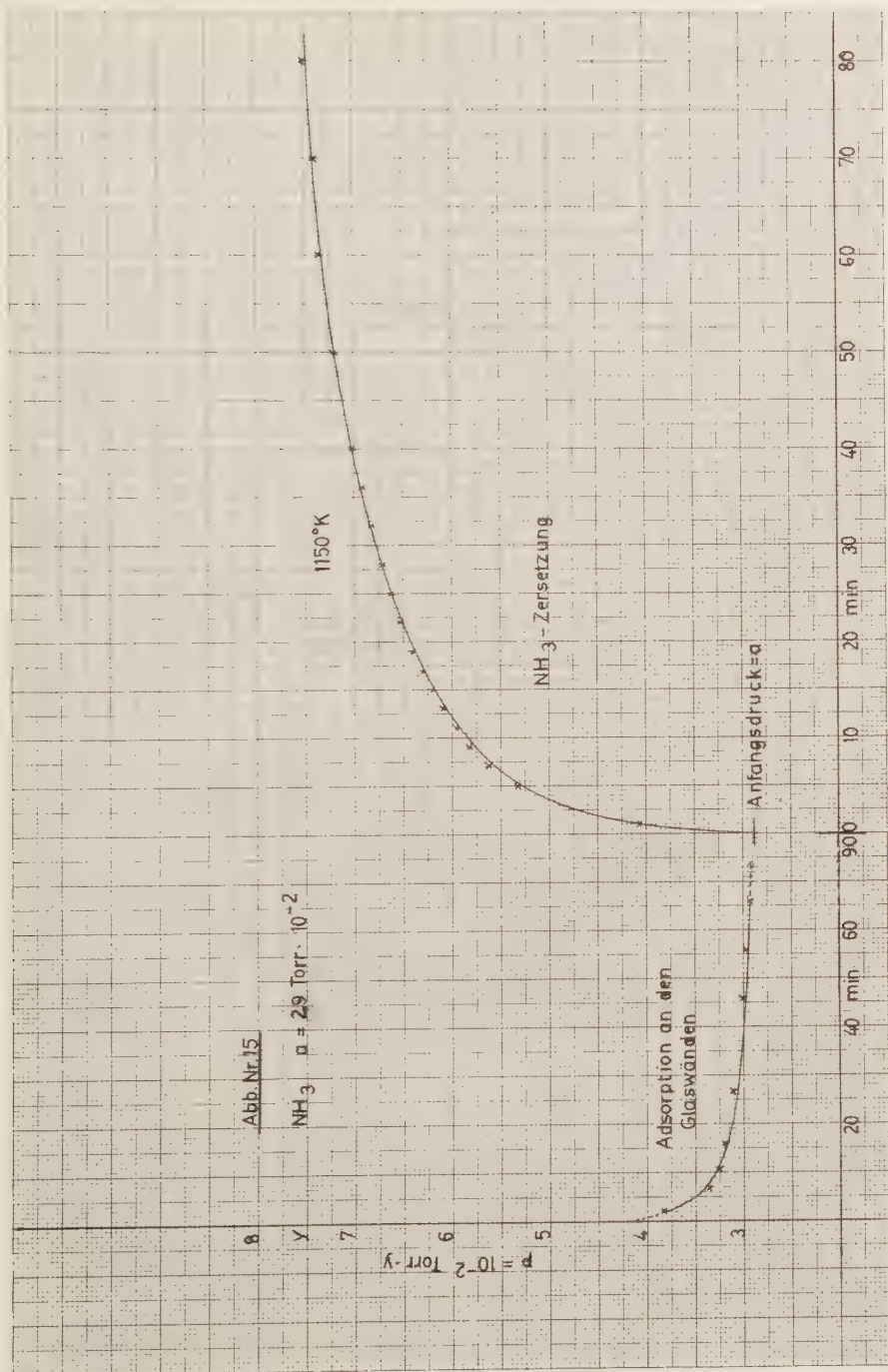
Graphische Darstellung
der Reaktionsordnung



0,4 Torr die Reaktionsordnung des Ammoniakzerfalls von der Temperatur abhängig ist. Bei der höchsten gemessenen Temperatur $T_1 = 1203^\circ \text{ K}$ verläuft die Reaktion nahezu nach nullter Ordnung. Bei 1138° K scheint die Reaktion jedoch fast nach erster Ordnung zu verlaufen. Zwischen diesen beiden Temperaturen gehorcht der Ammoniakzerfall einer gebrochenen Ordnung.

3. Versuche bei Drucken zwischen 10^{-1} und 10^{-2} Torr (Abb.Nr.15)

Orientierende Versuche bei Drucken zwischen 10^{-1} und 10^{-2} Torr Ammoniak zeigten, daß hier die Adsorption des Ammoniaks an den Glaswänden sich sehr störend auswirkt. Führt man die Beschickung des Reaktionsgefäßes mit Ammoniak so rasch durch, daß der Druckanstieg vom Hochvakuum bis auf den gewünschten Enddruck nur wenige Sekunden erfordert, so kann durch eine Reihe aufeinanderfolgender Druckmessungen die Adsorption des Ammoniaks an den Glaswänden verfolgt werden. Erst nach ungefähr ein bis zwei Stunden hat sich ein konstant bleibender Druck eingestellt. Der Ammoniak-Druck ist währenddessen auf ungefähr 75 % seines Anfangswertes abgefallen. Leitet man nun den Ammoniakzerfall ein, indem man den Wolframdraht auf die gewünschte Temperatur bringt, so kann man beobachten, daß der Ammoniakzerfall keineswegs beendet ist, wenn der doppelte Wert des Druckes erreicht ist, bei dem der Draht eingeschaltet wurde. Die Zerfallsgeschwindigkeit wird aber merklich langsamer, da nun die Desorption des Ammoniaks von den Glaswänden für die Nachlieferung von Ammoniak maßgebend und damit zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Zerfalls geworden ist.



Aus diesem Grunde können die Messungen bei sehr niedrigen Drucken nicht für eine quantitative Kinetik herangezogen werden. (In diesem Druckbereich ist $p_{\text{heiß}} = p_{\text{kalt}}$.)

4. Berechnung der Aktivierungsenergie

Nach der Formel

$$E = 1,98 \cdot 2,303 \cdot \lg\left(\frac{t_1}{t_2}\right) \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad \text{siehe S.29}$$

berechnet man als Aktivierungsenergie E für den Ammoniakzerfall bei

$a \approx 30$ Torr

	$T_1 = 1143^\circ \text{ K}$	$T_2 = 1189^\circ \text{ K}$	Aktivierungsenergie
$p_{50\%}$ [Torr]	46,2	46,6	
$t_{50\%}$ [min]	37,2	17,25	$E = 45 \text{ kcal/Mol}$
$p_{33\%}$ [Torr]	41,05	41,5	
$t_{33\%}$ [min]	21,8	10,8	$E = 41 \text{ kcal/Mol}$
$p_{25\%}$ [Torr]	38,5	38,9	
$t_{25\%}$ [min]	15,65	7,95	$E = 40 \text{ kcal/Mol}$

$a \approx 10$ Torr

	$T_1 = 1126^\circ \text{ K}$	$T_2 = 1181^\circ \text{ K}$	
$p_{50\%}$ [Torr]	15,6	15,6	
$t_{50\%}$ [min]	22,6	9,0	$E = 44 \text{ kcal/Mol}$
$p_{25\%}$ [Torr]	13,0	13,0	
$t_{25\%}$ [min]	10,6	4,3	$E = 43 \text{ kcal/Mol}$

a = 3 Torr

	$T_1 = 1113^{\circ} \text{ K}$	$T_2 = 1150^{\circ} \text{ K}$	Aktivierungsenergie
$p_{50\%}$ [Torr]	4,5	4,5	$E = 49 \text{ kcal/Mol}$
$t_{50\%}$ [min]	21,7	10,6	
$p_{25\%}$ [Torr]	3,75	3,75	$E = 49 \text{ kcal/Mol}$
$t_{25\%}$ [min]	8,8	4,3	

$p_{50\%}$ ist der Druck, der 50 % Umsatz entspricht,

$p_{25\%}$ und $p_{33\%}$ entsprechen dann 25% und 33 % Umsatz,

$t_x\%$ ist die Zeit, nach der der Umsatz x % erreicht ist.

Für die scheinbare Aktivierungsenergie bei $a = 30$ Torr ergibt sich aus den Konstanten $k \cdot b = k'$ der Gleichungen I und II von Seite 35 nach Arrhenius:

$$E_s = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k'_2}{k'_1} = 1,98 \cdot 2,303 \cdot \left(\lg \frac{0,078}{0,026} \right) \cdot \frac{1189 \cdot 1143}{46}$$

$$\underline{E_s = 65 \text{ kcal/Mol}}$$

Nimmt man an, daß die Konstante k' mit einem Fehler von nur $\pm 10\%$ behaftet ist, so erhält man als Fehlerbereich für die scheinbare Aktivierungsenergie

$$52,5 \text{ kcal/Mol} < E_s < 76 \text{ kcal/Mol}$$

Will man nur einen Vergleich mit den aus Gleichwertzeiten berechneten Aktivierungsenergien ziehen können, so braucht der durch die Temperaturmessung hervorgerufene Fehler nicht berücksichtigt zu werden, da er in beiden Fällen derselbe ist. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die aus der vollständigen Geschwindigkeitsgleichung berechnete scheinbare Aktivierungsenergie höher liegt, als die nach der Methode der gleichen Umsätze berechnete Aktivierungsenergie.

V. Diskussion der Versuchsergebnisse

Wie die Meßergebnisse zeigen, kann bei der durch Wolfram katalysierten Ammoniakzersetzung höchstens in ganz grober Näherung von einer Reaktion nullter Ordnung gesprochen werden. Bei den höheren Temperaturen, bei denen der Ammoniakzerfall bis zum vollständigen Umsatz verfolgt werden konnte, zeigt der Kurvenverlauf eine recht deutliche Abweichung von der nullten Ordnung. Daß bei den niedrigeren Temperaturen, bei denen die Zersetzung so langsam vor sich geht, daß die Reaktion nicht bis zum vollen Umsatz verfolgt werden kann, die Kurven im gemessenen Bereich kaum mehr von einer Geraden abweichen, (Abb.Nr.6) darf nicht zu dem Schluß führen, daß man es hier mit einer Reaktion nullter Ordnung zu tun habe. Denn eine kaum merkbare Abweichung von einer Geraden nach 20 % Umsatz hat schon nach 50 % Umsatz eine ganz beträchtliche Abweichung zur Folge (siehe z.B. Abb.Nr.6 die Kurve bei $a = 30$ Torr und 1143° K). Es ist ja eigentlich selbstverständlich, daß ein und dieselbe Druckzunahme, die sich über verschiedene Zeitbereiche erstreckt, in der graphischen Darstellung eine schwächere Krümmung zeigt, wenn sie sich über einen langen Zeitraum erstreckt, und eine stärkere Krümmung, wenn sie schon nach kurzer Zeit erreicht ist.

Diese Tatsache scheint jedoch in den in der Literatur verzeichneten Arbeiten über die katalytische Ammoniakspaltung an Wolfram mehrfach nicht beachtet worden zu sein. So bleibt zum Beispiel eine von Barrer (3) gemessene Kurve ($a = 0,25$ Torr, 900° K) schon nach 16 %igem Umsatz in der Druckzunahme

um 19 % hinter der nullten Ordnung zurück. Trotzdem spricht Barrer noch von "a good aproximation to zero order".

Angesichts der relativ starken Chemisorption von Stickstoff an Wolfram (siehe Kapitel I, 3) wäre es doch sehr verwunderlich, wenn der entstehende Stickstoff auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks keinen Einfluß hätte. Da einerseits zu Beginn der Reaktion - von Zusatzversuchen abgesehen - sich noch kein Stickstoff auf der Katalysator-Oberfläche befindet, andererseits aber sicher ein Teil des entstehenden Stickstoffs auf der Katalysator-Oberfläche chemisorbiert wird, würde ein Zerfall nullter Ordnung fordern, daß Stickstoff nur an solchen Stellen der Katalysator-Oberfläche chemisorbiert wird, die keinen Beitrag zur Ammoniakspaltung liefern können. Dies erscheint jedoch bei einer reinen Wolframoberfläche recht fraglich. Sind aber für die Chemisorption des Stickstoffs und für den Ammoniakzerfall die gleichen Stellen verantwortlich, so hat man eine Hemmung durch Stickstoff zu erwarten.

Diese Hemmung konnte auch tatsächlich festgestellt werden.

Die Adsorptionskonstanten b und b' haben folgende Werte:

$a = 30 \text{ Torr}$	$T_1 = 1143^\circ \text{ K}$	$T_2 = 1189^\circ \text{ K}$
	$b = 0,0143$	$b = 0,0408$
	$b' = 0,0222$	$b' = 0,0088$

Aus diesen Adsorptionskonstanten ersieht man, daß sowohl das Glied, das sich auf die Stickstoffadsorption, als auch das Glied, das sich auf die Ammoniakadsorption bezieht, in der Größenordnung von 1 liegen.

Für 50 %igen Umsatz ($x = \frac{a}{2}$) erhält man hier zum Beispiel bei

1189° K	für $n = a$	für $n = 0$
$b(a - x) = b(a - \frac{a}{2}) =$	0,635	
$b'(\frac{x}{2} + n) = b'(\frac{a}{4} + n) =$	0,33	0,066
1143° K		
$b(a - x) = b(a - \frac{a}{2}) =$	0,22	
$b'(\frac{x}{2} + n) = b'(\frac{a}{4} + n) =$	0,84	0,17

Es handelt sich hier also um eine Reaktion von gebrochener Ordnung, bei der Stickstoff hemmend wirkt.

Der Temperaturgang der Adsorptionskonstanten zeigt ferner, daß mit steigender Temperatur die Stickstoffhemmung zurückgeht, wodurch gleichzeitig die Adsorption des Ammoniaks zunimmt.

Übereinstimmend damit hat auch Kunsman (7) eine schwache Stickstoffhemmung feststellen können. Wenn bei 950° C zu 50 %iger Zersetzung von 100 Torr Ammoniak 4,2 Minuten erforderlich sind, so erreicht man nach Kunsman bei Zusatz von 100 Torr Stickstoff 50 %igen Umsatz erst nach 4,5 Minuten. Auch er stellte fest, daß die Hemmung durch Stickstoff mit steigender Temperatur zurückgeht.

Leider gestatten die Adsorptionskonstanten b und b' keine Berechnung der Adsorptionswärmen, da sie mit einem zu grossen Fehler behaftet sind. Während der Verlauf der berechneten Kurven nämlich relativ unempfindlich ist gegen kleine Änderungen in den Adsorptionskonstanten, sind die aus denselben Konstanten berechneten Adsorptionswärmen sehr empfindlich auch gegenüber kleinen Änderungen von b und b' . Außerdem ginge hier auch noch der Fehler bei der Temperatur-

messung mit in die Rechnung ein. Wenn die Adsorptionswärme des Ammoniaks auch nicht quantitativ bestimmt werden kann, so kann doch aus der Zunahme der Konstanten β mit steigender Temperatur geschlossen werden, daß in diesem Temperaturbereich die Chemisorption des Ammoniaks an Wolfram endotherm verläuft. Wie De Boer (9) schon darauf hingewiesen hat, läßt sich eine endotherme Chemisorption leicht erklären, wenn man annimmt, daß es sich um eine "bewegliche dissoziative Chemisorption" handelt. In diesem Fall kann die durch die Dissoziation erzielte Entropiezunahme unter Umständen auch eine Chemisorption mit positiver Chemisorptionsenthalpie ermöglichen. Da das Entropieglied bei diesen höheren Temperaturen zweifellos eine beträchtliche Rolle spielt, dürfte sich auch die endotherme Chemisorption des Ammoniaks auf diese Weise erklären lassen.

Da auch die von Hinshelwood (1) durchgeführten Messungen eine deutliche Abweichung von der nullten Ordnung zeigen, wurde versucht, diese Kurven durch eine Geschwindigkeitsgleichung darzustellen, die der hier entwickelten entspricht. Es zeigt sich, daß die bei $a = 100$ Torr Ammoniak und 1129° K von Hinshelwood gemessene Kurve durch folgende Gleichung befriedigend wiedergegeben werden kann: (siehe Abb.Nr.16.S.56)

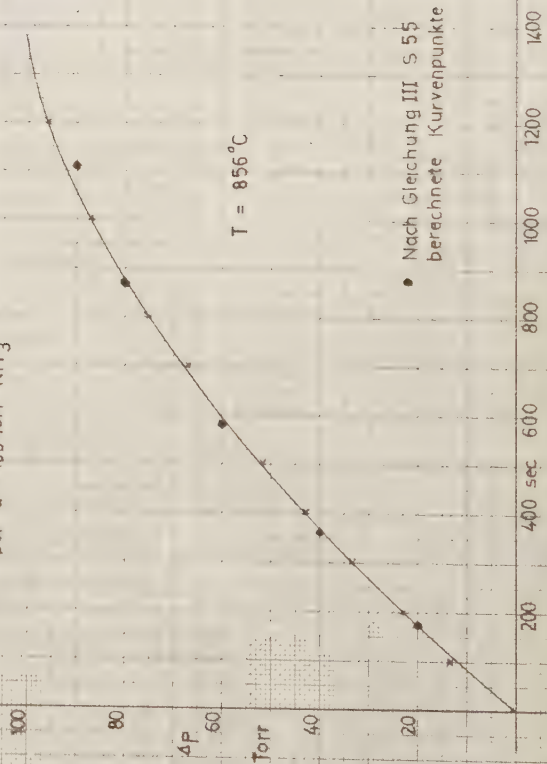
$$\frac{dx}{dt} = \frac{0.0045 (a-x)}{1 + 0.028(a-x) + 0.003\left(\frac{x}{2} + n\right)} \quad (III)$$

$\frac{dx}{dt}$ hat hier die Dimension Torr/sec.

Bei 50 %igem Umsatz ($x = \frac{a}{2}$) ergibt sich hier für $a = 100$ Torr

Abb. Nr. 16.

x NH_3 -Zerfall nach Hinshelwood
bei $a = 100 \text{ Torr } \text{NH}_3$



bei 1129° K

	für n = a	für n = 0
$b(a - x) =$	1,40	
$b'(\frac{x}{2} + n) =$	0,575	0,075

Man sieht, daß diese Werte in der gleichen Größenordnung liegen, wie die auf Seite 54 für $a = 30$ Torr gemessenen Werte.

Die bei niedrigeren Drucken (10 und 3 Torr) und höheren Temperaturen auftretende Überschneidung der Kurven mit und ohne Stickstoffzusatz kann mit dem gegebenen experimentellen Material nicht gedeutet werden. Sie läßt jedoch auf einen wesentlich komplizierteren Mechanismus schließen als er bisher angenommen wurde.

Die Messungen bei 0,4 Torr Anfangsdruck zeigen einen Übergang von ungefähr erster Ordnung bei 1138° K zu annähernd nullter Ordnung bei 1203° K. Auch dies läßt darauf schließen, daß eine bei niedrigeren Temperaturen durch Adsorption eines Reaktionsproduktes auf der Katalysator-Oberfläche hervorgerufene Hemmung mit steigender Temperatur allmählich verschwindet, wodurch die Reaktion in eine solche von nullter Ordnung übergeht.

Die nach der Methode der Gleichwertzeiten berechneten Aktivierungsenergien E zeigen mit fallendem Anfangsdruck a einen leichten Anstieg, wie folgende Tabelle zeigt:

Anfangsdruck	a [Torr]	30	10	3
Aktivierungsenergie E [kcal]		40	43	49

Die bei $a = 30$ Torr gemessene Aktivierungsenergie läßt außerdem einen Anstieg mit fortschreitendem Reaktionsumsatz erkennen.

Der Grund dafür ist, daß die Adsorptionskoeffizienten b

und b' temperaturabhängig sind. (siehe S.30).

Bei $a = 10$ Torr ist dieser Effekt nur noch sehr schwach, und bei 3 Torr ist er nahezu verschwunden.

Gleichwertzeiten	$t_{25\%}$	$t_{33\%}$	$t_{50\%}$
E_{30} Torr [kcal]	40	41	45
E_{10} Torr [kcal]	43	--	44
E_3 Torr [kcal]	49	--	49

Da aber kaum anzunehmen ist, daß bei niedrigen Drucken das Adsorptionsgleichgewicht am Katalysator temperaturunabhängig geworden ist, muß angenommen werden, daß sich hier verschiedene Effekte gegenseitig kompensieren.

Da die Abweichungen von der nullten Ordnung bei 30 Torr nicht allzu groß sind, dürfte die für kleine Umsätze gemessene Aktivierungsenergie ungefähr der wahren Aktivierungsenergie entsprechen. (siehe S.30). Die wahre Aktivierungsenergie für den Ammoniakzerfall an Wolfram bei 30 Torr beträgt demzufolge also ungefähr 39 - 40 kcal.

Daß die aus den Konstanten k_b der vollständigen Geschwindigkeitsgleichung für $a = 30$ Torr berechnete scheinbare Aktivierungsenergie $E_s = 65 \pm 12$ kcal/Mol einen wesentlich höheren Wert besitzt, dürfte vor allem darauf beruhen, daß in ihr noch die Desorptionswärme des Stickstoffs enthalten ist. Da aber auch die Adsorptionswärme des Ammoniaks in E_s mit-enthalten sein muß, kann über die Größe der Desorptionswärme des Stickstoffs nichts Näheres ausgesagt werden.

An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, daß die in der Literatur angegebenen Aktivierungsenergien des Ammoniak-

zerfalls an Wolfram fast durchweg nach der Methode der Gleichwertzeiten berechnet worden sind. Außerdem ist bemerkenswert, daß von den in der Literatur (3) verzeichneten Aktivierungswärmen alle diejenigen über 40 kcal/Mol liegen, bei denen die Temperaturmessung mit einem optischen Pyrometer erfolgte, während diejenigen, bei denen die Temperatur allein aus dem Widerstand berechnet wurde, allgemein unter 40 kcal/Mol liegen. (Ableitungsverluste? Stickstoffabsorption?) Ein Vergleich der von verschiedenen Autoren gemessenen Aktivierungsenergien des Ammoniakzerfalls an Wolfram ist daher nur möglich, wenn man weiß, für welchen prozentualen Umsatz die Werte berechnet und nach welcher Methode die Temperatur gemessen wurde.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der durch Wolfram katalysierte Ammoniakzerfall in einem statischen Reaktionssystem untersucht. Die Messungen wurden in einem Druckbereich zwischen $3 \cdot 10^{-2}$ und 30 Torr durchgeführt. Als Katalysator diente ein elektrisch beheizter Wolframdraht, dessen Temperatur optisch gemessen wurde. Um während eines Versuchs die Temperatur auf dem gleichen Wert halten zu können, wurde der Heizdraht als Zweig einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet.

Es wurde festgestellt, daß der Ammoniakzerfall im ganzen gemessenen Bereich ziemlich stark von der nullten Ordnung abweicht. Für den Zerfall bei $p = 30$ Torr konnte eine Hemmung durch Stickstoff im gesamten gemessenen Temperaturbereich nachgewiesen werden, während bei 10 und 3 Torr die Hemmung nur bei den niedrigsten Temperaturen deutlich zu erkennen war.

Die bei höheren Temperaturen vorgenommenen Messungen bei 10 und 3 Torr lassen auf einen wesentlich komplizierteren Reaktionsmechanismus schließen, als man nach Langmuir-Hinshelwood annehmen würde. Auch der mit steigender Temperatur bei 0,4 Torr festgestellte Übergang der Reaktion von der ersten zur nullten Ordnung läßt vermuten, daß hier - von hohen Temperaturen abgesehen - eine Hemmung durch Reaktionsprodukte vorhanden ist.

Für die Messungen bei 30 Torr konnte eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt werden, die die gemessenen Kurven gut wiedergibt.

Durch eine geringe Variation der Konstanten konnte auch die von Hinshelwood gemessene Kurve bei 100 Torr mit derselben Gleichung befriedigend wiedergegeben werden.

Die Adsorptionskonstanten dieser Geschwindigkeitsgleichung zeigen, daß die Stickstoffadsorption mit steigender Temperatur zurückgeht, die Ammoniakadsorption jedoch zumindest in Anwesenheit von Stickstoff schwach ansteigt.

Aus den bei 30 Torr gemessenen Kurven konnte eine Aktivierungsenergie von ungefähr 40 kcal/Mol NH_3 entnommen werden.

VII. Literaturverzeichnis

- (1) Hinshelwood, C. N. und Burk, R. E.
J. Chem. Soc. London, 127, 1105, (1925)
- (2) Jungers, J. C. und Taylor, H. S.
J. Am. Chem. Soc., 57, 679, (1935)
- (3) Barrer, R. M.
Trans. Faraday Soc., 32, 490, (1936)
- (4) Frankenburger, W. und Hodler, A.
Trans. Faraday Soc., 28, 229, (1932)
- (5) Davis, R. T.
J. Am. Chem. Soc., 68, 1935, (1946)
- (6) Frankenburg, W. G.
"The catalytic synthesis of ammonia from nitrogen
and hydrogen" in Emmett, P. H., Catalysis, III, S. 190
- (7) Kunsmann, C. H.
J. Am. Chem. Soc., 50, 2100 (1928)
- (8) Schwab, G.-M. und Drikos, G.
Z.f. Elektrochemie 50, 101, (1944)
- (9) De Boer, J. H.
"The Mechanism of heterogeneous catalysis" S. 14
Elsevier Publishing Company 1960

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Allgemeiner Teil	7
1. Einleitung	7
2. Frühere Versuche zur Kinetik des Ammoniakzerfalls	8
3. Frühere Versuche zur Adsorption von Ammoniak und Stickstoff an Wolfram	10
4. Zielsetzung	12
II. Experimenteller Teil	13
1. Gasreinigung	13
A. Ammoniak	13
B. Stickstoff	15
2. Reaktionsgefäß und Manometer	15
3. Elektrische Schaltung des Glühdrahtes	18
4. Reduktion des Glühdrahtes	19
5. Durchführung der Druckmessungen	20
6. Temperaturmessung	23
III. Formale Kinetik	24
1. Geschwindigkeitsgleichung	24
2. Graphische Darstellung der Reaktionsordnung	26
3. Zur Methode der Bestimmung der Aktivierungsenergie	28
IV. Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse	31
1. Versuche bei Drucken über 1 Torr	31
2. Versuche bei Drucken zwischen 10^{-1} und 1 Torr	45

3. Versuche bei Drucken zwischen 10^{-1} und 10^{-2} Torr	48
4. Berechnung der Aktivierungsenergie	50
V. Diskussion der Versuchsergebnisse	52
VI. Zusammenfassung	60
VII. Literaturverzeichnis	62

Lebenslauf

Am 3. April 1938 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Karl Leute und seiner Ehefrau Hilda, geb. Striemann, in Biberach an der Riß geboren. Dort besuchte ich von 1944 bis 1948 die Volksschule und von 1948 bis 1957 das Wieland-Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Seit 1957 studiere ich an der Ludwig-Maximilians-Universität München Chemie. Ich legte im Mai 1961 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Die Diplom- und Doktorarbeit wurden im Institut für Physikalische Chemie der Universität München ausgeführt.

